

**Beiträge zur
Kenntnis von Amido-imido-phosphaten und
von Amido-thiophosphaten**

Karl Gassner

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555212_0069

Beiträge zur Kenntnis von Amido-imido-phosphaten und
von Amido-thiophosphaten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München

vorgelegt
von
Karl Gassner
aus
Saal a.d. Donau

März 1961

Berichterstatter: 1. Professor Dr. R. Klement

2. Professor Dr. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1961



Meinen lieben Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Mai 1959 bis Februar 1961
im Institut für Anorganische Chemie
der Universität München
unter der Leitung von Herrn
Professor Dr. R. Klement
ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich
meinem hochgeschätzten Lehrer,
Herrn Professor Dr. R. Klement,
der mich zu dieser Arbeit anregte
und jederzeit bereitwillig unter-
stützte, herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

Teil A

Über die Trennung von Amido-imido-oligophosphaten durch Ionenaustauschchromatographie und über ihre Eigenschaften.

	Seite
I. Einleitung	2
II. Theoretischer Teil	3
A. Allgemeines über Amido-imido-oligophosphate	3
1.) Darstellung der Amido-imido-oligophosphate	6
2.) Eigenschaften der Amido-imido-oligophosphate	7
3.) Papierchromatographische Auftrennung des Schäumungs- produktes	8
a) Methoden	8
b) Leistungsfähigkeit	9
B. Trennungsversuche mit Hilfe der Ionenaustausch- chromatographie	9
1.) Anmerkungen zur Ionenaustauschchromatographie	9
2.) Trennungsversuche mit KCl-Lösungen als Eluiermittel	10
a) Trennungsversuche bei pH5	10
b) Trennungsversuche bei pH10	11
c) Trennungsversuche bei pH8	11
3.) Isolierungsversuche durch Fällern	11
a) mit BaCl ₂ -Lösung	11
b) mit Bleiacetatlösung	12
c) Ergebnis	12
4.) Trennungsversuche mit KNO ₃ -Lösungen als Eluier- mittel	12
a) Trennungsversuche bei pH8	13
b) Trennungsversuche bei pH5	13
c) Ergebnis	17
5.) Trennungsversuche mit KF-Lösungen als Eluiermittel	19
a) Trennungsversuche mit engen Säulen	20
b) Trennungsversuche mit weiten Säulen	22
c) Ergebnis	24

	Seite
6.) Die Silbersalze der Amido-imido-oligophosphate .	24
a) Das Silbersalz des Dimeren	24
b) Das Silbersalz des Trimeren	30
c) Das Silbersalz des Tetrameren	32
7.) Überführung der Silbersalze in	33
a) die Natriumsalze	33
b) die Guanidiniumsalze	34
8.) Das IR-Spektrum des Silber- und Natriumsalzes des Trimeren	34
III. Experimenteller Teil	36
A. Darstellung des Amido-imido-oligophosphatgemisches .	36
B. Die Ionenaustauschchromatographie	37
1.) Apparate und Reagenzien	37
2.) Die Bereitung der Eluierlösungen	38
a) mit Acetatpuffer pH5	38
b) mit Boratpuffer pH8	38
c) mit Ammoniumchloridpuffer pH10	38
3.) Durchführung der Trennung mit	39
a) KCl-Lösungen als Eluiermittel	39
b) KNO_3 -Lösungen als Eluiermittel	40
c) KF-Lösungen als Eluiermittel	40
C. Darstellung der Silbersalze	41
1.) der Diamido-imido-diphosphorsäure	41
2.) der Diamido-diimido-triphosphorsäure	43
D. Darstellung des Silbersalzes des Schäumungsproduktes	45
E. Darstellung des Natriumsalzes	45
1.) der Diamido-imido-diphosphorsäure	45
2.) der Diamido-diimido-triphosphorsäure	46
F. Darstellung des Guanidiniumsalzes	47
1.) des Schäumungsproduktes	47
2.) der Diamido-imido-diphosphorsäure	47

Teil B

Untersuchungen an Amido-thiophosphorverbindungen.

	Seite
I. Einleitung	49
II. Theoretischer Teil	50
A. Das Verhalten von Thiophosphoryltriamid	50
1.) gegenüber feuchter Luft	50
2.) gegenüber Natronlauge	52
B. Alkalisalze der Diamido-thiophosphorsäure	53
1.) Darstellung von Natriumdiamido-thiophosphat	53
2.) Darstellung von Kaliumdiamido-thiophosphat	55
3.) Darstellung von Bariumdiamido-thiophosphat	55
4.) Das Verhalten von Natriumdiamido-thiophosphat ...	55
a) gegenüber feuchter Luft	55
b) gegenüber salpetriger Säure	56
c) bei höheren Temperaturen im Vakuum	57
C. Natrium-monoamido-thiophosphat	66
1.) Darstellung	66
2.) Das Verhalten bei höheren Temperaturen im Vakuum	68
D. Versuche zur Herstellung der freien Amido-thio- phosphorsäuren	70
1.) Diamido-thiophosphorsäure	72
2.) Monoamido-thiophosphorsäure	73
3.) Eigenschaften der Amido-thiophosphorsäuren	74
III. Experimenteller Teil	76
A. Salze der Diamido-thiophosphorsäure	76
1.) Darstellung von Natriumdiamido-thiophosphat	76
2.) Darstellung von Kaliumdiamido-thiophosphat	78
3.) Darstellung von Bariumdiamido-thiophosphat	79
4.) Darstellung von Diamido-imido-oligo-thiophosphaten	80
a) Die thermische Reaktion bei 145°	80
b) Die thermische Reaktion bei 250°	81
c) Die thermische Reaktion bei 350°	81

	Seite
B. Natriummonoamido-thiophosphat	82
1.) Darstellung von Natriumamido-thiophosphat- dodekahydrat	82
2.) Darstellung von Natriumamido-thiophosphat- hexahydrat	83
3.) Darstellung von Natrium-imido-dithiodiphosphat ...	84
C. Die freien Amido-thiophosphorsäuren	85
1.) Darstellung der Diamido-thiophosphorsäure	85
2.) Darstellung der Monoamido-thiophosphorsäure	86
D. Die papierchromatographische Untersuchung	86
E. Analysenmethoden	88
1.) Phosphor	88
2.) Stickstoff	88
3.) Schwefel	88
4.) Silber	88
5.) Alkali- und Erdalkalimetalle	89
Zusammenfassung	90
Literaturverzeichnis	93

T e i l A

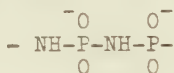
Über die Trennung von Amido-imido-oligophosphaten durch Ionenaustauschchromatographie und über ihre Eigenschaften.

I. Einleitung

Es ist eine allgemeine Eigenschaft der drei Amide der Monophosphorsäure: Phosphoryltriamid $\text{CP}(\text{NH}_2)_3$, Diamidophosphat $\text{O}_2\text{P}(\text{NH}_2)_2^-$ und Monoamidophosphat $\text{O}_3\text{PNH}_2^{2-}$, bei erhöhter Temperatur Ammoniak abzuspalten. Bei allen drei Verbindungen verläuft die Ammoniakabspaltung intermolekular nach folgendem Schema:



Vom Phosphoryltriamid könnte man demnach, da drei Amidogruppen je Molekel vorhanden sind, eine dreidimensionale Vernetzung, vom Diamidophosphat den Aufbau einer Kette



und vom Monoamidophosphat schließlich den Zusammentritt von zwei Molekeln



zum Imido-diphosphat (I) erwarten. Mehrere Arbeiten aus dem Arbeitskreis von R. Klement befassen sich mit diesen thermischen Reaktionen der Amidophosphate⁽¹⁻⁶⁾.

Die in der vorliegenden Arbeit zu schildernden Untersuchungen erstreckten sich in erster Linie auf das Natriumsalz der Diamidophosphorsäure $\text{NaPO}_2(\text{NH}_2)_2$, dessen thermisches Verhalten besonders interessierte. Die Anwendung der Ionenaustauschchromatographie ermöglichte es, einige neue Verbindungen zu isolieren, die bei thermischen Reaktionen entstehen und auf diese Weise einen Einblick in die Verhaltensweise des Diamidophosphats bei höheren Temperaturen zu gewinnen.

II. Theoretischer Teil

A. Allgemeines über Amido-imido-oligophosphate

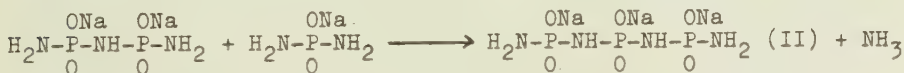
Natriumdiamidophosphat $\text{NaPO}_2(\text{NH}_2)_2$, dessen Darstellung Klement und Koch²²⁾ erstmalig beschrieben haben, entwickelt in wasserfreier Form im Vakuum von 1 Torr bei einer Temperatur von 160°C unter charakteristischem "Aufschäumen" Ammoniak, wobei sich die Substanz unter beträchtlicher Volumenvermehrung aufbläht und eine poröse, weiße, schaumartige, feste Masse bildet³⁾, die "Schäumungsprodukt" genannt wird. Dabei ist von besonderer Wichtigkeit für das Gelingen der Reaktion die absolute Wasserfreiheit des verwendeten Diamidophosphats. Sobald noch etwas Kristallwasser vorhanden ist, wird ein Teil der Imido-Brücken durch Sauerstoff ersetzt: $-\text{P}-\text{O}-\text{P}$ statt $-\text{P}-\text{NH}-\text{P}$. Das vorhandene Wasser wirkt nämlich bei der erhöhten Temperatur hydrolysierend auf die Amidogruppen ein:



Die gebildeten Hydroxylgruppen kondensieren dann in bekannter Weise unter Ausbildung von Sauerstoffbrücken:



Unterwirft man das erhaltene Produkt einer Analyse, so ergibt sich ein durchschnittliches Atomverhältnis $\text{P} : \text{N}_{\text{gesamt}} : \text{N}_{\text{Amido}} = 3 : 4 : 2$. Die Analyse des amorphen Zersetzungsproduktes deutet also auf ein Derivat der Diimido-triphosphorsäure hin, das sich nach folgendem Reaktionsschema gebildet haben könnte:

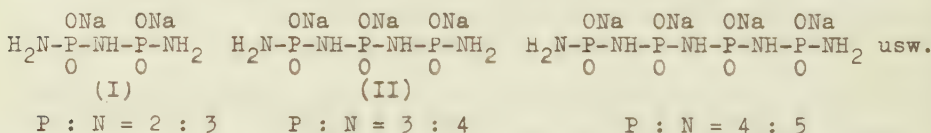


Die papierchromatographische Untersuchung⁷⁾ zeigte aber, daß hier keine einheitliche Verbindung vorliegt, sondern daß mehrere Substanzen vorhanden sind, die auf dem Chromatogramm ebensoviele Flecke ergeben. Die oben stehende Formel (II)

entspricht also nur der durchschnittlichen Zusammensetzung des in Wirklichkeit vorliegenden Gemisches von Verbindungen mit verschiedener Molekülgröße. Aus dem Papierchromatogramm geht eindeutig hervor, daß vom ursprünglichen Natriumdiamidophosphat nichts mehr zugegen ist und daß auch kein Ringschluß unter Bildung von Metaphosphimaten stattgefunden hat.

Über die im Gemisch enthaltenen Substanzen läßt sich mit Sicherheit aussagen, daß ausschließlich Imido-derivate kondensierter Phosphorsäuren mit Amido-Endgruppen vorliegen. Es ist anzunehmen, daß neben Diamido-imido-diphosphat (I) und Diamidodiimido-triphosphat (II) noch einige weitere Verbindungen dieser Reihe entstanden sind. Als einfachstes Kondensationsprodukt müßte (I) erfahrungsgemäß auf dem Papierchromatogramm die größte Wanderungsweite aufweisen. Daß es sich bei dem am weitest wandernden Fleck um (I) handeln muß, kann sowohl rein überlegungsmäßig, als auch experimentell gefolgert werden:

Bei der intermolekularen Kondensation von Natrium-diamidophosphat können theoretisch Stoffe mit folgenden Formeln entstehen:



Wenn nun bei dieser "Schäumungsreaktion" ein Substanzgemisch entsteht, dessen Analysenzahlen für die mittlere der oben stehenden Formeln zutreffen, so muß in dem Gemisch zumindest auch das niedrigere Homologe vorliegen; denn sonst könnten die gefundenen Analysendaten nicht zustandekommen. Das nächst niedrigere Homologe, das Natrium-diamidophosphat selbst, ist jedoch laut papierchromatographischer Untersuchung nicht mehr oder höchstens in geringer Menge vorhanden. Beim Behandeln des Amido-imido-phosphatgemisches mit salpetriger Säure gehen die NH_2 -Gruppen in OH-Gruppen über¹⁾:



Man erhält also aus der Ausgangssubstanz von der durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$ ein Endprodukt von der wiederum durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8(\text{NH})_2$. Dabei muß (I) das bekannte Tetranatrium-imido-diphosphat (III) ergeben.

Das Papierchromatogramm des jetzt vorliegenden Imido-oligophosphatgemisches zeigt wieder mehrere Flecke, jedoch, wie erwartet, anderer Wanderungsweite als die Ausgangssubstanz ergibt. Der am weitest gewanderte Fleck stimmt hinsichtlich des R_f -Wertes mit der reinen Testsubstanz $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}$ überein.

Das nächsthöhere Homologe dieser Verbindungsreihe wäre das Trimere $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$. Der Beweis hierfür könnte wiederum durch die Umwandlung der NH_2 -Gruppen in ONa -Gruppen geliefert werden. In derselben Weise wie aus $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ das Salz $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}$ entstanden ist, würde hier aus $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$ das Salz $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8(\text{NH})_2$ entstehen. Wenn man reines $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8(\text{NH})_2$ hätte, das als Testsubstanz dienen würde, so könnte man in dem Gemisch der $\text{NH}_2 \longrightarrow \text{ONa}$ -Umwandlungsprodukte gegebenenfalls vorliegendes $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8(\text{NH})_2$ papierchromatographisch nachweisen. Da nun reines Diimido-triphosphat nicht bekannt ist, verwendete Kühn⁵⁾ ein Substanzgemisch, das er durch Erwärmen des ringförmigen Natrium-trimetaphosphimats $(\text{NaPO}_2\text{NH})_3$ mit 0,5 - 2 proz. Natronlauge erhielt, und in dem er unter anderem auch das Vorhandensein von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8(\text{NH})_2$ vermutete, für einen papierchromatographischen Vergleich. Der für Diimido-triphosphat gehaltene Fleck findet sich tatsächlich auch in dem mit salpetriger Säure umgesetzten Schäumungsprodukt. Allerdings wird der Vergleich durch das Auftreten eines zusätzlichen Diphosphatfleckes erschwert, der sich zwischen die Flecke des Dimeren $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}$ und Trimeren $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8(\text{NH})_2$ einschiebt, was bei der geringen Wanderungsweite dieser höher kondensierten Verbindungen einen gewissen Unsicherheitsfaktor mit sich bringt. Das Vorhandensein von Diphosphat zeigt auch an, daß beim Behandeln mit HNO_2 teilweise Hydrolyse stattgefunden hat. Die höheren Glieder in der Reihe der Imidophosphate lassen sich nicht mehr eindeutig aufklären, da die Wanderungsweiten sich kaum voneinander unterscheiden und die Darstellung von Vergleichssubstanzen bisher nicht gelungen ist. Diese Substanzen könnten erhalten werden, wenn es gelänge, die Komponenten des Natriumsalzgemisches der Imidophosphate, wie sie bei der Behandlung des Schäumungsproduktes mit

HNO_2 gebildet werden, zu trennen. Die Imidophosphate sind für eine fraktionierte Fällung wegen ihrer kristallinen Beschaffenheit besser geeignet, als die Amido-imidophosphate des Schäumungsproduktes, welche beim Fällern mit Alkohol stets ölig erhalten werden. Ein von Kühn⁵⁾ durchgeführter Trennungsversuch mit Hilfe der fraktionierten Fällung mit Aceton ist wegen der kaum voneinander abweichenden Löslichkeitsunterschiede und der geringen Kristallisationstendenz seiner Bestandteile ohne Erfolg geblieben.

Es gibt jedoch eine Möglichkeit, die papierchromatographisch getrennten Substanzen aus der Schäumungsreaktion mathematisch zu charakterisieren⁷⁾. Es gehorchen nämlich die P_K -Werte der papierchromatographisch gewanderten Substanzen einer logarithmischen Gesetzmäßigkeit, wie sie Grunze und Thilo⁸⁾ in ähnlicher Weise für das papierchromatographische Verhalten der kondensierten Phosphate gefunden haben. (Zur Definition des P_K -Wertes s.S. 60, wo auch näher auf diese Gesetzmäßigkeit in einem anderen Fall eingegangen wird). Dieser Befund macht das Vorliegen von Gliedern der homologen Reihe $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{2n}(\text{NH})_{n-1}(\text{NH}_2)_2$ mit $n = 2, 3, 4, 5$ und 6 sehr wahrscheinlich.

Eine endgültige Aufklärung des Schäumungsproduktes könnte nur ermöglicht werden, wenn die Isolierung einiger der darin enthaltenen Verbindungen gelänge. Eine bereits früher beschriebene Trennung von kondensierten Phosphaten, nämlich von Mono-, Di-, Tri-, Trimeta- und Tetrametaphosphat durch Ionenaustauschchromatographie⁹⁻¹¹⁾ ermutigte dazu, die Lösung dieses Problems mit dieser Methode anzugehen, die sich selbst bei den schwierigsten Trennungen, wie z.B. der seltenen Erdmetalle, der Actiniden oder von Zirkonium und Hafnium so trefflich bewährt hat. Die dort gemachten Erfahrungen wurden hier sinngemäß verwendet. Die erzielten Trenneffekte lassen sich papierchromatographisch verfolgen.

1.) Darstellung der Amido-imido-oligophosphate

Ausgangsprodukt für die Darstellung der Amido-imido-oligophosphate ist das wasserfreie Natriumdiamidophosphat, welches nach Klement und Biberacher³⁾ leicht zugänglich ist. Das Erhitzen des wasserfreien Salzes im Ölpumpenvakuum wird von den gleichen Autoren beschrieben. Auf Grund von früher gewonnenen Erfahrungen¹²⁾

wird zur Heizung ein Ölbad verwendet. Es werden so einerseits die oft beträchtlichen Temperaturschwankungen eines elektrischen Ofens umgangen, und andererseits läßt sich die Substanz viel gleichmäßiger erwärmen. Um schädliche Feuchtigkeit vollkommen auszuschalten wurde die Schäumungsapparatur modifiziert (s.S. 36). Es wird nämlich der das Natriumdiamidophosphat enthaltende Kolben mit einem mit Phosphorpentoxid beschickten Kolben verbunden. So ist es möglich, die Spuren von Wasser, die beim Einfüllen von Natriumdiamidophosphat in die Apparatur eingedrungen sind, zu entfernen. Dadurch wird der bereits erwähnte Austausch der NH-Brücken durch O-Brücken, der sich bei Gegenwart von Wasser vollzieht, völlig ausgeschaltet.

Durch Verwendung eines Kolbens mit weiterem Hals (2,9 cm gegenüber 1 cm), ist es nicht mehr notwendig, nach jedem thermischen Umsatz den Kolben zu zerschlagen, um das Reaktionsprodukt zu erhalten. Mit einem längeren Spatel läßt sich hier der Kolben leicht entleeren. Für einen Umsatz werden jeweils 8 g Natriumdiamidophosphat eingewogen.

2.) Eigenschaften der Amido-imido-oligophosphate

Das Amido-imido-phosphatgemisch stellt ein lockeres, weißes, röntgenamorphes Pulver dar, das sich leicht im Wasser löst³⁾. Aus der wässerigen Lösung fällt es bei Zugabe von Äthanol als Öl aus, das über Phosphorpentoxid im Vakuum bei etwa 70° in 1 bis 2 Wochen erstarrt. In kalten, stark saueren Lösungen zersetzen sich die Amido-imido-phosphate ziemlich rasch unter Bildung von Monophosphat. Auch beim Kochen in Wasser und in Natronlauge tritt bald Hydrolyse ein. Reine wässrige Lösungen sind bei Raumtemperatur bis zu einer Woche, im Kühlschrank bei 5° mindestens einen Monat lang haltbar, ohne daß Hydrolyse eintritt¹²⁾.

Mit Schwermetallen, wie Barium-, Blei- und Silberionen bilden sich in wässriger Lösung mehr oder minder schwerlösliche, weiße, flockige Niederschläge. Durch Zugabe von Äthanol oder Aceton läßt sich die Fällung verbessern. Vor allem ist ein solcher Zusatz bei der Fällung mit Bariumchlorid notwendig. Behandelt man die Bariumsalze mit Sodalösung, um sie wieder in die Natriumsalze überzuführen, so läßt sich ein Papierchromatogramm anfertigen, das

wieder alle Flecke zeigt, mit Ausnahme desjenigen, der dem Monomeren $\text{NaPO}_2(\text{NH}_2)_2$ entspricht. Bariumdiamidophosphat ist nämlich leicht löslich ¹³⁾ und fällt also nicht mit aus. Diamidophosphat läßt sich auf diese Weise aus dem Oligomerenmisch abtrennen. Der Weg über die Bariumsalze ist jedoch sehr verlustreich, da sie ziemlich wasserlöslich sind. Außerdem sind sie unbeständig, wie sich später herausgestellt hat.

Ganz allgemein läßt sich feststellen, daß die Schwerlöslichkeit der Salze der Amido-imidophosphate mit der Größe des Anions zunimmt, wie das Beispiel der Bariumsalze zeigt. Bei den Silbersalzen ist bereits das Monomere $\text{AgPO}_2(\text{NH}_2)_2$ schwerlöslich. Ebenso verhält es sich mit den Bleisalzen.

3.) Papierchromatographische Auftrennung des Schäumungsproduktes

a) Methoden

Die Papierchromatographie des Schäumungsproduktes beschrieb Biberacher ⁷⁾ eingehend. In enger Anlehnung daran wurde in der vorliegenden Arbeit stets die von Grunze und Thilo ⁸⁾ vorgeschlagene Papiersorte 2040a (ausgewaschen) der Firma Schleicher & Schüll und das Biberachersche Laufmittel II verwendet. Es handelt sich um ein ammoniakalisches Laufmittel, das vor allem beim absteigenden Verfahren eine gute Trennung der Komponenten des Schäumungsproduktes bewirkt.

Die Papierchromatogramme werden nach dem Verfahren von Hanes und Isherwood ¹⁴⁾ in der Abänderung von Sansoni ¹⁵⁾ entwickelt. Es erwies sich als zweckmäßig, den frisch angemachten Entwickler nicht sofort zu verwenden, da sonst häufig starke Oberflächenbläuung des Papiers eintritt. Der Entwickler soll bei der Verwendung mindestens drei Wochen alt sein. Aber auch dann färbt sich bisweilen das Papier unter der UV-Lampe blau, vor allem wenn es nicht lange genug getrocknet wurde. Die blauen Flecke sind dann nicht gut sichtbar.

Diesem Übel läßt sich abhelfen, wenn man das Papierchromatogramm nach der Entwicklung und dem Trocknen mit Ammoniak behandelt. Man bewegt es z.B. einfach über einer geöffneten Flasche, die konz. Ammoniak enthält, langsam hin und her. Schon nach kurzer Zeit verschwindet die Oberflächenbläuung, während die blauen Flecke

sichtbar bleiben. Der Trimetaphosphimatlack verschwindet zwar auch, erscheint jedoch nach einigen Tagen wieder. Ist der Entwickler aber schon über vier Monate alt, so läßt er sich nicht mehr verwenden. Die Färbungen, die er auf dem Papier hervorruft, sind dann nur noch sehr schwach, da das in ihm gelöste Ammoniummolybdat, das eigentliche färbende Reagens, bereits weitgehend in Form von Molybdänsäure ausgefallen ist.

b) Leistungsfähigkeit

Die Komponenten des Amido-imido-phosphatgemisches lassen sich besonders gut nach dem absteigenden Verfahren trennen. Um nach der aufsteigenden Methode eine Trennung zu erzielen, ist eine 48-stündige Laufzeit erforderlich, wobei sich aber die Flecke leicht verwischen und unscharf werden.

Die Laufzeit betrug beim absteigenden Verfahren für 45 cm langes Papier, wie es in dieser Arbeit stets verwendet wurde, 15 - 16 Std. Die Lösungsmittelfront überschreitet dabei den Papierrand. Bei längeren Laufzeiten wandert Diamidophosphat durch. Die Wanderungsweite der betrachteten Verbindungen wird durch noch in Lösung vorhandene Salze merklich beeinflusst, so daß zwei identische Substanzen nur dann gleich weit wandern, wenn sich ihre Lösungen in Bezug auf den Salzgehalt etwa entsprechen. Hohe Fremdsalzkonzentrationen rufen meistens eine besonders starke Verringerung der Wanderungsweite hervor.

B. Trennungsversuche mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie

1) Anmerkungen zur Ionenaustauschchromatographie

Für die Trennungsversuche muß ein Anionenaustauscher verwendet werden. Die Bewältigung des Problems kann nur empirisch erfolgen, weil die zu trennenden Verbindungen unbekannt sind, und der Trennungsgang nicht theoretisch vorausberechnet werden kann auf Grund von Daten, die mit den reinen Komponenten des Gemisches, dem für die Trennung zu verwendenden Austauschharz und den Eluiermitteln gewonnen werden, wie dies Rieman und Mitarbeiter (9, 10) an einfachen Oligophosphaten gezeigt haben.

Im Prinzip verläuft eine solche Trennung so, daß man eine Lösung des zu zerlegenden Gemisches auf die Austauschersäule bringt. Das Harz bindet in den oberen Schichten die einzelnen Komponenten des Gemisches, die nun unter dem Einfluß des Eluiermittels verschieden schnell durch die Austauschersäule wandern. Die Wanderungsgeschwindigkeit hängt dabei neben der Ionengröße in der Hauptsache von der Ionenladung ab, wobei höher geladene Ionen langsamer als die weniger geladenen wandern. Im Auslauf finden sich dann im Idealfall nacheinander die einzelnen Verbindungen eines Gemisches.

In dem hier vorliegenden Fall wurden sowohl wässrige Lösungen des Schäumungsproduktes als auch Lösungen desselben im Eluiermittel auf die einmal mit dest. Wasser, ein andermal mit dem Eluiermittel bis zur pH-Konstanz gewaschene Säule gebracht. Die papierchromatographische Untersuchung des phosphorhaltigen Durchlaufs zeigt den Erfolg der Trennung an. Mitunter ist es von Vorteil, für eine Trennung nicht nur ein Eluiermittel einer Konzentration zu verwenden, da sonst die Maxima der einzelnen Komponenten im Durchlauf sehr weit auseinanderliegen, was neben dem Verbrauch von viel Eluiermittel eine lange Zeitdauer der Trennung bedeutet. In diesem Fall geht man fortschreitend zu konzentrierteren Eluiermitteln über, wodurch noch obendrein die Eluierkurven steiler und enger werden.

2) Trennungsversuche mit KCl-Lösungen als Eluiermittel

Die Trennungsversuche mit KCl-Lösungen als Eluiermittel wurden bereits früher durchgeführt¹²⁾. Für die Trennung kleinerer Mengen (150 mg Amido-imido-phosphatgemisch) dienen 14 cm hohe und 1,8 cm breite Austauschersäulen, für die Trennung größerer Mengen (1,5 g) sind die Säulen bei gleicher Höhe 3,2 cm breit. Die Lösung der zu trennenden Substanzen wird auf die Austauschersäulen gebracht. Die Laufgeschwindigkeit beträgt dabei stets $0,4 \text{ cm min}^{-1}$.

a) Trennungsversuche bei pH5

Zum Eluieren dient eine KCl-Lösung, die einen Acetatt-puffer enthält und mit 0,1 n KOH auf pH5 gebracht wird. Eine brauchbare Trennung des Monomeren und Dimeren läßt sich bei Verwendung einer 0,08 m KCl-Lösung als Eluiermittel erkennen.

Allerdings sind die letzten aus der Austauschersäule auslaufenden geringen Mengen des Dimeren bereits schwach mit Trimerem durchsetzt. Bei Anwendung von 0,05 m KCl-Lösungen erhält man das Monomere und Dimere zwar gut getrennt, aber das Monomere und Dimere liegen weit auseinander. Das freie Zwischen volumen zwischen beiden Verbindungen beträgt etwa 200 ml.

b) Trennungsversuche bei pH10

Eluiert wird mit einer KCl-Lösung, die Ammoniumchlorid enthält und mit verdünntem Ammoniak auf pH10 gebracht wird. Im Gegensatz zu Eluierversuchen bei pH5 ergibt sich hier bereits bei der Verwendung einer 0,1 m KCl-Lösung eine brauchbare Trennung von Monomerem und Dimerem, wobei aber noch kein freies Zwischen volumen vorhanden ist, und sich Dimeres und Trimeres am Ende des Dimerendurchgangs etwas überschneiden.

c) Trennungsversuche bei pH8

Die hier angewendeten KCl-Lösungen enthalten Borsäure und sind mit 0,1 m KOH auf pH8 eingestellt. Die Eluierung mit 0,08 m KCl-Lösung ermöglicht eine recht gute Auftrennung des Monomeren und Dimeren (freies Zwischen volumen 60 ml). Ausgehend von 0,08 m KCl-Lösung pH8 wurde ein Trennungsverfahren entwickelt. Durch den allmählichen Übergang zu konzentrierteren Eluierlösungen ließ sich die Ausdehnung der freien Zwischen volumina auf ein erträgliches Maß senken. Auf diese Weise konnte das Monomere, Dimere und Trimere aus dem Schäumungsprodukt abgetrennt werden.

3) Isolierungsversuche durch Fällern

a) mit BaCl₂-Lösung

Eine wässrige Lösung des Schäumungsproduktes ergibt auf Zusatz von Bariumchlorid einen weißen, flockigen, schwerlöslichen Niederschlag, dessen Ausfällung und Filtrierbarkeit durch Zugabe von Äthanol oder Aceton begünstigt wird. Wegen der großen Verdünnung der bei der Ionenaustauschchromatographie erhaltenen Lösung des Dimeren und Trimeren läßt sich mit Bariumchlorid kein Niederschlag fällen. Versucht man die Lösungen auf dem Wasserbad

zu konzentrieren, so tritt Zersetzung der in ihnen enthaltenen Amido-imido-phosphate ein¹²⁾. Beim Einengen im Vakuum jedoch, währenddessen die Badtemperatur 30° nicht übersteigen soll, bleiben sie unzersetzt. Die gefällten Bariumsalze des Dimeren und Trimeren sind, wie die papierchromatographische Untersuchung zeigt, unbeständig. Sie haben sich in der Hauptsache unter Bildung von Monophosphat zersetzt¹²⁾.

b) mit Bleiacetatlösung

Zur Fällung der Bleisalze ist ein Eindunsten der Lösungen nicht erforderlich, da diese schwerer löslich sind als die Bariumsalze. Die papierchromatographische Prüfung der abgeschiedenen weißen, flockigen Bleisalze ergab auch hier, daß weitgehende Zersetzung derselben eingetreten ist¹²⁾.

c) Ergebnis

Eine Isolierung der durch Ionenaustauschchromatographie mit KCl-Lösungen als Eluiermittel getrennten Amido-imido-phosphate scheitert einmal an der Zersetzlichkeit der Barium- und Bleisalze und zum anderen an der Schwierigkeit der Trennung der Silbersalze vom mitfallenden Silberchlorid. Die Unbeständigkeit der Barium- und Bleisalze scheint eine allgemeine Eigenschaft der Amidophosphate zu sein; denn auch Monoamido- und Diamidophosphat geben Bleisalze, die sich schnell zersetzen.

Lediglich die Silbersalze scheinen beständig zu sein. Sie sind wegen ihrer großen Schwerlöslichkeit, welche die der Barium- und Bleisalze um vieles übertrifft, das beste Fällungsreagens für die Amido-imido-phosphate. Um die durch Ionenaustauschchromatographie getrennten Verbindungen aus ihren Lösungen in Form der Silbersalze abscheiden zu können, muß von den früher¹²⁾ benutzten KCl-haltigen und auch anderen Eluiermitteln, in denen sich Substanzen befinden, die mit Silberionen schwerlösliche Niederschläge geben, Abstand genommen werden.

4.) Trennungsversuche mit KNO₃-Lösungen als Eluiermittel

Es wird in derselben Weise verfahren wie bei den Trennungsversuchen mit KCl-Lösungen als Eluiermittel beschrieben. Der in

der Chloridform vorliegende Anionenaustauscher wird solange mit 2 m KNO_3 -Lösung gewaschen, bis der Auslauf chloridfrei ist. Das zu trennende Gemisch wird in wässriger Lösung auf die Austauschersäule gebracht. Man läßt die Lösung langsam in die Säule einfließen und wäscht bis zur NO_3 -Freiheit des Auslaufs mit dest. Wasser nach. Nun kann die eigentliche Trennung beginnen. Die Laufgeschwindigkeit beträgt auch hier stets $0,4 \text{ cm min}^{-1}$.

a) Trennungsversuche bei pH8

Zum Eluieren diente eine KNO_3 -Lösung, die Borsäure enthielt und mit Kalilauge auf den gewünschten pH-Wert eingestellt war. Da Eluierlösungen mit pH5 (s. 4b) bei Vorversuchen eine etwas bessere Trennwirkung als solche von pH8 zeigten, und außerdem der pH-Wert konstanter bleibt, wurde mit Lösungen von pH8 nur ganz vereinzelt gearbeitet. KNO_3 -Lösungen von pH10 wurden nicht verwendet, da der beigemengte Ammoniumchloridpuffer die Fällung der abgetrennten Verbindungen mit Silbernitrat stört.

b) Trennungsversuche bei pH5

Eluiert wird mit einer KNO_3 -Lösung, die einen Acetatpuffer enthält und mit 0,1 m KOH auf pH5 gebracht wird. Wird die Austauschersäule vor der Trennung zuerst mit der Eluierlösung ins Gleichgewicht gebracht und das zu trennende Gemisch (150 mg), gelöst im Eluiermittel, auf die Säule gegeben, wie früher bei den Versuchen mit KCl-Lösungen verfahren wurde, so erfolgt Durchbruch (s. Tab.1 S.14)*), d.h. ein Teil des Schäumungsproduktes wird nicht gebunden und erscheint in den ersten ml des Durchlaufs.

*) In den ersten Spalten der folgenden Tabellen (1 mit 13) beziehen sich die angegebenen ml auf die durchgelaufene Menge Eluiermittel, wobei je 10 bzw. 20 ml aufgefangen und, wenn sie phosphathaltig waren, papierchromatographisch untersucht wurden. Es bedeutet also z.B. 40 ml der Durchlauf von 30 - 40 ml. In den übrigen Spalten sind die im Durchlauf befindlichen Verbindungen verzeichnet bei Verwendung eines Eluiermittels der Konzentration, wie sie die erste Zeile angibt. M, D, T, Te und Pe bedeuten Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentameres ($\text{P}_{n-1}\text{O}_{2n}(\text{NH})_{n-1}(\text{NH}_2)_2$)ⁿ für n = 1 - 5). s ist die Abkürzung für schwach, ss für sehr schwach.

Trägt man aber eine wässrige Lösung von 150 mg Amido-imido-phosphatgemisch auf die mit Wasser gewaschene Austauschersäule auf, so ist eine saubere Trennung des Monomeren vom Dimeren zu erzielen (s.Tab.2).

Tabelle 1.

Säulenhöhe 14 cm
Durchmesser 1,8 cm

Durchlauf	0,05 m KNO_3
0 - 20 ml	M, D, T
30 ml	D
40 ml	D
50 ml	D

Tabelle 2.

Säulenhöhe 14 cm
Durchmesser 1,8 cm

Durchlauf	0,05 m KNO_3
0 - 20 ml	M
30 ml	/
40 ml	/
50 ml	D
60 ml	D

Aus diesem Grunde wurde nach dem Verfahren, wie es bei den Versuchen mit KCl-haltigen Eluiermitteln angewendet wurde, hier nicht gearbeitet. Der leichte Durchbruch (vgl.Tab.1), der dabei auftritt, ist durch die nur langsame Austauschgeschwindigkeit des an das Harz gebundenen Nitrats bedingt.

Die Ergebnisse der Tab.3 (s.S.15) wurden durch Aufbringen einer wässrigen Lösung von 300 mg Schäumungsprodukt auf die Säule erhalten. Wie man aus Spalte 2 der Tab.3 entnehmen kann, kann mit 0,08 m KNO_3 -Lösung keine Trennung ausgeführt werden. Außerdem läßt sich erkennen, daß das Trimere schon am Anfang des Trennungsversuches mit 0,08 m KNO_3 sehr schwach erscheint, dann aber wieder verschwindet, ohne daß es vollständig ausgewaschen wurde. Dieser Effekt tritt immer dann ein, wenn sich das Gleichgewicht zwischen dem Harz und den aufgetragenen Substanzen noch nicht eingestellt hat. Man muß nun entweder langsamer oder mit verdünnteren Lösungen eluieren. Wie die Werte der Spalte 3 von Tab.3 zeigen, führt das Eluieren mit 0,05 m KNO_3 zur Trennung des Dimeren vom Trimeren, wobei jedoch zwischen diesen Stoffen ein sehr großes Leervolumen (240 ml) vorkommt. Um dies zu vermeiden, muß mit verschiedenen konzentrierten Lösungen eluiert werden.

Tabelle 3.

Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 1,8 cm

1	2	3
Durchlauf	0,08 m	0,05 m KNO_3
20 - 30 ml	M, D, T ss	D
40 ml	M, D	D
60 ml	M, D s	D
80 ml		D
100 ml		D s
100- 340 ml		/
340- 440 ml		T s
460 ml		T ss
460- 520 ml		/

Tab.4 enthält die Daten solcher Versuche, bei denen die Eluierung mit 120 ml 0,05 m KNO_3 -Lösung begonnen und dann mit stärker konzentrierten KNO_3 -Lösungen fortgesetzt wird.

Tabelle 4.

Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 1,8 cm

1	2	3	4	5
Durchlauf				
	0,05m KNO_3	0,05m KNO_3	0,05m KNO_3	0,05m KNO_3
20 - 100ml	s.Tab.3, Sp.3	s.Tab.3, Sp.3	s.Tab.3, Sp.3	s.Tab.3, Sp.3
120ml	/	/	/	/
	0,15m KNO_3	0,1m KNO_3	0,08m KNO_3	0,07m KNO_3
0 - 20ml	/	/	/	/
30 ml	T, Te s	/	/	/
50 ml	T, Te s	T	/	/
70 ml	T, Te s	T, Te	/ ^h	/
90 ml	T, Te s	T, Te s	T s	/
110 ml	/	T	T	/
130 ml		T	T	T s
130 - 180 ml		T s	T	T
200 ml		T s	T s	T

Eine größere Menge als 500 mg Schäumungsprodukt auf die Austauschersäule zu bringen, ist nicht ratsam. Die Zusammensetzung des Eluats, wenn 1 g Substanz (gelöst in 200 ml Wasser) verwendet wird, zeigt Tab. 5.

Tabelle 5.

Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 1,8 cm

Durchlauf	0,05 m KNO_3
10 - 30 ml	M s, D
30 -100 ml	M s, D

Die beim Auftragen der wässrigen Lösung des Gemisches aus der Säule auslaufende Lösung wurde untersucht. Sie enthielt Monomeres und Dimeres, während die höheren Homologen zurückgehalten wurden.

Um größere Mengen Schäumungsprodukt für eine Trennung einsetzen zu können, wurden breitere Austauschersäulen verwendet. Damit erhaltene Ergebnisse gibt Tab. 6 wieder. Das Dimere befindet sich in einer Eluiermittelmenge von 270 ml. Das freie Zwischen-volumen zwischen Dimerem und Trimerem ist mit 850 ml außerordentlich groß.

Tabelle 6.

Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 3,2 cm

Durchlauf	0,05 m KNO_3
100 - 350 ml	D
370 ml	D ss
370 -1220 ml	/
1220 -1360 ml	T
1380 ml	T ss

Zwar läßt sich durch konzentriertere Eluierlösungen das große Zwischenvolumen verkleinern, aber auf Kosten der Trennschärfe. Wie Tab. 7 (S.17) zeigt, beginnen sich Tri- und Tetrameres zu überlappen.

Tabelle 7.

Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 3,2 cm

Durchlauf	
	0,05 m KNO_3
0 - 80 ml	/
	0,08 m KNO_3
0 - 20 ml	/
20 - 270 ml	D
290 ml	D ss
290 - 460 ml	/
480 ml	T s
480 - 580 ml	T, Te ss
580 - 660 ml	T
680 ml	T s

d) Ergebnis

Ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 ergibt, daß es günstiger ist, das zu trennende Produkt nicht in der Eluierlösung gelöst auf die mit dem Eluiermittel bis zur pH-Konstanz gewaschene Austauschersäule zu bringen, wie es bei den Trennungsversuchen mit den KCl-haltigen Eluierlösungen geschehen ist, sondern man beschickt die mit dest. Wasser gewaschene Säule mit einer wässrigen Lösung des Schäumungsproduktes.

Schon 0,08 m KNO_3 -Lösungen sind für den Beginn der Trennung als Eluiermittel zu konzentriert, wie Tab. 3 Sp. 2 zeigt. Sie sind es auch dann noch, wenn sie erst verwendet werden, nachdem bereits 80 ml der 0,05 m KNO_3 -Lösung durchgelaufen sind (vgl.Tab.7), während bei der Trennung mit den KCl-Lösungen die Konzentrationen der Eluiermittel das Zweifache und mehr betragen. Das Arbeiten mit derart verdünnten Lösungen hat aber zur Folge, daß sich die abgetrennten Verbindungen in einem großen Eluiermittelvolumen befinden. Das kommt besonders für das Trimere zum Ausdruck. Recht erheblich sind auch die freien Zwischenvolumina, welche z.B. bei Verwendung der breiten Säule und einer 0,05 m KNO_3 -Lösung als Eluiermittel zwischen Dimerem und Trimerem 850 ml

betragen (vgl. Tab. 6). Das Durchlaufen dieser großen Eluiermittelmengen durch die Säulen nimmt natürlich bei einer Fließgeschwindigkeit von $0,4 \text{ cm min}^{-1}$ viel Zeit in Anspruch, wodurch die vor allem in saurerer Lösung recht empfindlichen Substanzen schon merklich zersetzt werden. So enthielt z.B. das Eluat mit dem Trimeren stets eine geringe Menge Monophosphat. Auf dem Papierchromatogramm läßt sich zwar insbesondere bei den geringen Konzentrationen der Eluate an Trimerem und Monophosphat, wie sie hier erhalten werden, dieses neben jenem nur schwierig erkennen. Versetzt man jedoch die Lösung mit Silbernitrat, so sieht man sofort an der schwach gelblichen Färbung des Niederschlages die Gegenwart von Monophosphat. Das Silbersalz des Trimeren ist nämlich, wie das des Dimeren, rein weiß, Silbermonophosphat aber gelb.

Vergleicht man Tab. 4 (Sp. 4) und Tab. 7 miteinander, so ersieht man daraus, daß, obwohl die beiden Säulen gleich hoch sind, für die breitere Säule $0,08 \text{ M KNO}_3$ -Lösungen, die sich für die schmale Säule eignen, zu konzentriert sind. Zwar ist die Trennwirkung einer Säule nur von ihrer Höhe abhängig, aber trotzdem läßt sich die Säule bei gleichbleibender Höhe nicht beliebig verbreitern, wie das Beispiel zeigt; denn je dünner die Säule, umso schärfer begrenzt ist die Zone, in der das zu trennende Gemisch gebunden ist. Bei breiteren Säulen fließen die Lösungen mit dem zu trennenden Gemisch nicht mehr so gleichmäßig in das Austauscherharz. Kanaleffekte führen außerdem dazu, daß die Lösung auf einer Seite schon viel weiter in das Harz eingedrungen ist als auf der anderen. Im Extremfall kann es so weit gehen, daß die Lösung in einer schmalen Rinne (Kanal) durchbricht, die Austauschkapazität des Ionenaustauschers aber noch bei weitem nicht erschöpft ist. Aus diesen Effekten resultiert eine breite und stark verwaschene mit zu trennender Substanz beladene Zone. Für eine gute Trennung soll sie aber möglichst schmal sein.

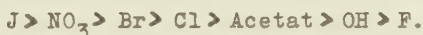
Die Austauschersäulen binden in der Nitratform nur sehr wenig Ausgangssubstanz. Bereits 1 g Schäumungsprodukt in 200 ml Wasser, auf die kleine Säule gebracht, führt zum Durchbruch (s. Tab. 5). Nur in großer Verdünnung (1 g gelöst in 500 ml Wasser) können auf die schmale Säule 1 g , auf die breite bis zu 3 g aufgegeben werden.

Es ist leicht einzusehen, daß ein Ionenaustauscherharz, das die zu trennende Substanz nur schlecht bindet, für eine

chromatographische Trennung nur wenig geeignet ist, da in diesem Fall bereits zu Beginn der Trennung die Zone am oberen Ende des Austauschers, in der das zu trennende Gemisch gebunden ist, breit und verwaschen sein wird, während sie für eine gute Trennung, wie bereits oben geschildert, möglichst schmal sein soll.

Mit KNO_3 -Lösungen als Eluiermittel läßt sich nur das Dimere in zufriedenstellender Weise aus dem Schäumungsgemisch abtrennen. Aus den Eluaten, die das Dimere enthalten, fällt mit Silbernitratlösung ein weißer, flockiger Niederschlag. Für die papierchromatographische Untersuchung wird das Silbersalz durch Umsatz mit Natriumbromid in das Natriumsalz übergeführt, das auf dem Papierchromatogramm einen Fleck ergibt, der in der Wanderungsweite mit dem Dimeren des Schäumungsproduktes übereinstimmt.

Die geringe Bindefähigkeit des Austauschers in der Nitratform ist dadurch bedingt, daß die NO_3^- -Ionen verhältnismäßig fest am Austauscher gebunden sind. Für den Ionenaustauscher Dowex 1, der hier verwendet wurde, gilt folgende Selektivitätsreihe:



Das Nitrat wird also nach dem Jodid am stärksten gebunden. Auf der Suche nach einem geeigneten Eluiermittel bietet sich Kaliumfluorid an. Es steht erstens in der Selektivitätsreihe an letzter Stelle, was vermuten läßt, daß einmal die Austauschersäule in der F-Form mehr Substanz bindet und zum anderen die Anwendung konzentrierterer Eluierlösungen gestattet, was gleichzeitig größere Konzentration an abgetrennter Substanz im Eluat bedeutet. Zweitens bildet auch das Fluorid mit Silberionen keinen schwerlöslichen Niederschlag, was bei der Isolierung der ionenaustauschchromatographisch getrennten Substanzen von entscheidender Bedeutung ist. Dem KF wurde der Vorzug vor dem NaF wegen seiner weitaus besseren Löslichkeit gegeben.

5.) Trennungsversuche mit KF-Lösungen als Eluiermittel

Das in der Cl-Form gelieferte Austauscherharz läßt sich nur schwer in die F-Form überführen, was nach der Selektivitätsreihe, in welcher das Fluorid an letzter Stelle steht, auch zu erwarten ist. Man muß deshalb den Ionenaustauscher mehrere Tage

lang mit 3 m KF-Lösung durchwaschen. Sobald der Durchlauf Cl-frei ist, wird mit dest. Wasser nachgewaschen, bis auch das nicht an den Austauscher gebundene Fluorid entfernt ist. Der Ionenaustauscher ist jetzt für die Trennungsversuche bereit. Das zu trennende Gemisch wird in wässriger Lösung aufgebracht. Man läßt die Lösung langsam in die Säule einfließen und wäscht mit dest. Wasser nach, bis der Auslauf fluoridfrei geworden ist. Nun wird das Eluiermittel aufgegeben und die eigentliche Trennung kann beginnen. Die Laufgeschwindigkeit beträgt auch hier stets $0,4 \text{ cm min}^{-1}$.

Zum Eluieren dienen KF-Lösungen, denen je Liter 10 ml eines Acetatpuffers (pH 4,7) zugesetzt werden. Da die KF-Lösungen infolge Hydrolyse alkalisch reagieren, wird nur mit dem Acetatpuffer gearbeitet, weil dieser den pH-Wert der Lösung einigermaßen beeinflußt. Borsäure müßte in großen Mengen zugesetzt werden, um den pH-Wert der KF-Lösungen zu ändern, wodurch aber bei den späteren Fällungen Silberborat mit ausfallen kann. Eine 3m KF-Lösung hat einen pH-Wert von 9,5. Durch den Zusatz des Acetatpuffers zur 0,8 m KF-Lösung wird ein pH-Wert von 7,9 erreicht. Eine 1 m KF-Lösung erhält durch den Acetatpuffer einen pH-Wert von 8,2.

a) Trennungsversuche mit engen Säulen

Bringt man eine Lösung von 200 mg Schäumungsprodukt in 20 ml Wasser auf die Säule und eluiert mit 3 m KF-Lösung, so werden die gebundenen Substanzen rasch wieder ausgewaschen (vgl. Tab. 8 Sp. 2), weshalb 3 m KF zur Regenerierung der Säulen diene. Mit 1 m KF-Lösung läßt sich bereits eine gute Trennung erzielen (vgl. Tab. 8 Sp. 3).

Tabelle 8.

Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 1,8 cm

1	2	3
Durchlauf	3 m	1 m KF
20 - 40 ml	M, D, T, Te	/
60 ml	T, Te und	D
80 ml	die höheren	/
80 - 140 ml	Homologen	T
160 ml		/

Trägt man dagegen eine Lösung von 1 g Schäumungsprodukt in 50 ml Wasser auf die Säule auf, so ist eine 1 m KF-Lösung nicht brauchbar (vgl. Tab. 9 Sp. 2). Auf die eigenartige Erscheinung, daß eine Substanz im Eluat auftaucht (das Tetramere in Sp. 3), dann aber wieder verschwindet ohne ganz eluiert worden zu sein, wurde bereits auf Seite 14 näher eingegangen.

Tabelle 9.

Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 1,8 cm

1	2	3
Durchlauf	1 m KF	0,8 m KF
20 - 40 ml	D, T ss	M
60 ml	D, T ss	D
80 ml	D s, T s	D
80 - 120 ml	T	T ss
140 ml	T	T s, Te s
160 ml	T	T
180 ml	T	
200 ml	T s, Te s	
220 ml	Te	

Für eine Menge von 600 mg Schäumungsprodukt in 40 ml Wasser gelöst ist die 0,8 m KF-Lösung gut geeignet, wie sich aus Tab. 10 Sp. 3 entnehmen läßt. Auch das freie Zwischen volumen zwischen Dimerem und Trimerem hält sich in mäßigen Grenzen (60 ml).

Tabelle 10.

Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 1,8 cm

1	2	3
Durchlauf	1 m KF	0,8 m KF
20 - 40 ml	/	M
60 ml	D	D
80 ml	/	D
100 ml	T, Te s	/
120 ml	T	/
140 ml	T s	/
160 ml	/	T ss
160 - 220 ml		T
220 ml		T s
220 - 490 ml		/
510 ml		Te ss
510 - 570 ml		Te s

Um das große Zwischenvolumen zwischen Trimerem und Tetramerem, das 270 ml beträgt (s.Tab.10 Sp.3), zu verkleinern, wurde, nachdem die Eluierung mit 0,8 m KF begonnen war, zu konzentrierteren KF-Lösungen übergegangen. Die Zusammensetzung der auf diese Weise erhaltenen Eluate bringt Tab.11 (Pe = Pentameres).

Tabelle 11.

Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 1,8 cm. 600 mg Schäumungsprodukt in 40 ml Wasser gelöst.

Durchlauf		
	0,8 m KF	0,8 m KF
0 - 200 ml	s.Tab.10 Sp.3	s.Tab.10 Sp.3
	1 m KF	0,9 m KF
0 - 20 ml	T s	T s
20 - 100 ml	/	/
100 - 160 ml	Te, Pe ss	/
180 ml	Te ss, Pe ss	/
200 ml	Pe	/
220 ml	Pe	Te
220 - 260 ml	/	Te
280 ml		Te s
280 - 360 ml		/

b) Trennungsversuche mit weiten Säulen

Durch Verwendung breiterer Säulen lassen sich größere Mengen Substanz trennen. Die Ergebnisse der Tab.12 kamen durch Aufgeben einer Lösung von 3 g Schäumungsprodukt in 90 ml Wasser auf die Ionenaustauschersäule zustande. Allerdings tritt hier schon beträchtliche Schweifbildung ein: Das Trimere erscheint noch lange, nachdem die Hauptmenge durchgelaufen ist, in sehr geringer Konzentration im Eluat, während bei den engeren Säulen der Durchlauf bald nach der Hauptmenge wieder phosphorfrei ist (vgl.Tab.10 Sp.3).

Tabelle 12.

Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 3,2 cm

Durchlauf	0,8 m KF
160 - 260 ml	D
280 ml	D ss
280 - 400 ml	/
400 - 450 ml	T ss
450 - 670 ml	T
690 ml	T s
690 - 770 ml	T ss

Die Anwendung konzentrierterer Eluierlösungen gestattet es, auch das Tetramere zu erhalten (vgl.Tab.13). Während 1 m KF-Lösung auf 0,8 m KF folgend zu konzentriert ist und Überlappung des Trimeren und Tetrameren herbeiführt (s.Sp.2), ist 0,9 m KF-Lösung gut brauchbar (s.Sp.4). Daß sich Trimeres und Tetrameres auf ein großes Durchlaufvolumen verteilen, kann aber nicht vermieden werden. Die Schweifbildung scheint mit steigender Kettenlänge des zu eluierenden Amido-imido-phosphats zuzunehmen.

Tabelle 13.

Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 3,2 cm. Tropfgeschwindigkeit 0,4 cm min⁻¹. 3 g in 90 ml Wasser gelöst aufgetragen.

1	2	3	4
Durchlauf		Durchlauf	
	0,8 m KF pH 7,9		0,8 m KF pH 7,9
160 - 260 ml	D	160 - 260 ml	D
280 ml	D ss	280 ml	D ss
280 - 400 ml	/	280 - 400 ml	/
400 - 450 ml	T ss	400 - 450 ml	T ss
450 - 650 ml	T	450 - 600 ml	T
	1 m KF pH 8,2		0,9 m KF pH 8
0 - 20 ml	T	0 - 70 ml	T
40 ml	T s	90 ml	T s
40 - 200 ml	T ss	90 - 330 ml	T ss
200 - 280 ml	T ss, Te	330 - 370 ml	/
280 - 350 ml	Te ss	370 - 650 ml	Te
350 - 430 ml	/		

c) Ergebnis

Bringt man eine wässrige Lösung von 200 mg Schäumungsprodukt auf die schmale Säule, so läßt sich mit 1 m KF-Lösung eine gute Trennung erreichen (vgl. Tab. 8 Sp. 3). Um wenigstens 600 mg des Gemisches auf der schmalen Säule trennen zu können, muß jedoch die Konzentration des Eluiermittels auf 0,8 m KF gesenkt werden (s. Tab. 10). Für eine Menge von 1 g ist sogar die 0,8 m KF-Lösung noch zu konzentriert (vgl. Tab. 9 Sp. 3). Die Anwendung breiterer Säulen ermöglicht schließlich die Verwendung einer wässrigen Lösung von 3 g Schäumungsprodukt (Tab. 12 und Tab. 13).

Die Eluierung mit KF-Lösungen ist für die Trennung des Schäumungsproduktes um vieles besser als die mit KCl- oder gar KNO_3 -Lösungen, vor allem im Hinblick auf die Mengen Amido-imido-phosphatgemisch, die getrennt werden können. Für die Trennung an der schmalen Säule lassen sich beim Eluieren mit KCl-Lösungen 400 mg, mit KNO_3 -Lösungen 300 mg und mit KF-Lösungen 600 mg anwenden. Für die Trennung auf der breiten Säule lauten die entsprechenden Zahlen: 1,5 g bei Verwendung von KCl-, 1 g bei Verwendung von KNO_3 - und 3 g bei Verwendung von KF-Lösungen.

6.) Die Silbersalze der Amido-imido-oligophosphate

a) Das Silbersalz des Dimeren

Aus den Lösungen des Dimeren in den KNO_3 - oder KF-haltigen Eluaten, wie sie bei der Ionenaustauschchromatographie erhalten werden, läßt sich mit Silbernitratlösung ein weißer, flockiger Niederschlag fällen, der mit einer Glasfritte G 4 abgetrennt und vor Licht geschützt aufbewahrt wird. 3 g Schäumungsprodukt ergeben bei der Trennung auf der breiten Austauschersäule und beim Eluieren mit KF-Lösung 260 mg Silbersalz des Dimeren.

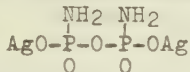
Die Analyse des getrockneten Silbersalzes ergibt ein Atomverhältnis $\text{Ag} : \text{N} : \text{P} = 2,76 : 2,98 : 2$. Es ist also offensichtlich bei der Fällung mit Silbernitrat nicht nur der erwartete Austausch der Natrium- gegen Silberionen eingetreten:

$$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})(\text{NH}_2)_2 + 2\text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})(\text{NH}_2)_2 + 2\text{NaNO}_3,$$

sondern darüberhinaus ist wohl auch noch der größte Teil des

Imidowasserstoffs durch Silber ersetzt worden, wie aus dem Atomverhältnis klar hervorgeht. Die Analysenergebnisse sprechen eindeutig für eine Verbindung der Formel $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NAg})(\text{NH}_2)_2$. Jedoch legt der etwas zu gering gefundene Silbergehalt ($\text{Ag} : \text{P} = 2,76 : 2$ statt $3 : 2$) die Vermutung nahe, daß das Salz trotz des papierchromatographischen Befundes der Einheitlichkeit noch verunreinigt ist.

Als Verunreinigung könnte das Silbersalz des Diamidodiphosphats



in Frage kommen. Eine größere Menge

davon würde sich zwar deutlich im Stickstoffgehalt anzeigen (es hat ein N-Atom weniger im Molekül), aber auf geringe Beimengungen reagiert nur der Silbergehalt empfindlich genug. Bereits Klement und Biberacher³⁾ hatten festgestellt, daß beim Erhitzen von nicht völlig wasserfreiem Natriumdiamidophosphat sich anstelle der Imidobrücken Sauerstoffbrücken bilden.

Das Diamido-diphosphat könnte aber auch während der Trennungsoperation entstanden sein. In sauren oder schwach alkalischen Lösungen von Imidophosphaten besteht nach Quimby und Mitarbeitern¹⁶⁾ folgende Reaktionsmöglichkeit: Zuerst tritt Spaltung an der Imidobrücke ein unter Bildung von Diamido- und Monoamidophosphat:



Die beiden Reaktionsprodukte vermögen nun unter Abspaltung von Ammoniak eine P-O-P-Bindung aufzubauen:



Wenn sich auch bisher die wässerigen Lösungen des Schäumungsproduktes als beständig bei Raumtemperatur erwiesen haben, so kann man doch diese Reaktionsmöglichkeiten von vorneherein nicht ausschließen.

Bei der papierchromatographischen Prüfung der wässerigen Lösungen des Amido-imido-phosphatgemisches ist es praktisch unmöglich, die Produkte der beiden oben formulierten Reaktionen zu entdecken. Erstens dürfte ihre Konzentration, wenn sie wirklich

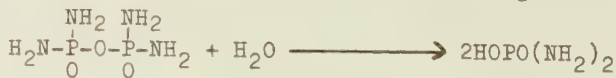
zugegen sind, nur sehr gering sein; denn die Reaktionen laufen vor allem im stärker saueren Gebiet und bei erhöhter Temperatur ab. Zweitens ist Diamidophosphat, das eine der Reaktionsprodukte bereits in geringer Menge von der Herstellung her im Schäumungsprodukt enthalten. Monoamidophosphat (R_f 0,44), das zweite Reaktionsprodukt, unterscheidet sich papierchromatographisch nur so wenig vom Dimeren (R_f 0,46)⁷⁾, daß eine sichere Unterscheidung zumindest im Schäumungsgemisch, das mehrere Substanzen enthält, die sich in der Wanderungsweite nicht allzu sehr voneinander abheben, unmöglich ist.

Um zu prüfen, ob das isolierte Silberdiamido-imido-diphosphat etwa Diamido-diphosphat enthält, wurde dieses nach Klement und Benek¹⁷⁾ hergestellt. Es sollte sich beim Auflösen von Diphosphorsäure-tetramid in Wasser durch Abspaltung von zwei Amidgruppen bilden:



Die wässrige Lösung des Diphosphorsäure-tetramids gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag. Nach dem Behandeln des Niederschlages mit Natriumbromid wurde ein Papierchromatogramm angefertigt, das zwei Flecke zeigt: nämlich Diamidophosphat und einen Fleck, der in der Wanderungsweite mit dem des Dimeren übereinstimmt. Bei diesem Fleck kann es sich wohl nur um Diamido-diphosphat (I) handeln, da Diamido-imido-diphosphat unmöglich bei der Hydrolyse des Diphosphorsäure-tetramids entstehen kann. Daß sich die beiden Verbindungen papierchromatographisch vollkommen gleichartig verhalten, ist leicht einzusehen, da sie sich nur dadurch voneinander unterscheiden, daß die eine Substanz eine Imido-, die andere eine Sauerstoffbrücke besitzt, beide Ionenarten aber die gleiche doppelt negative Ladung tragen.

Diphosphorsäure-tetramid spaltet also in wässriger Lösung nach zwei Seiten: einmal, wie bereits erwähnt, unter Erhaltung der Molekel, wie es auch Klement und Benek fanden, und zum anderen unter Spaltung der P-O-P-Bindung:



Läßt man Diphosphorsäure-tetramid auf einem Uhrglas offen an der Luft 48 Std. stehen, so erhält man ebenfalls Diammonium-diamido-diphosphat¹⁷⁾. Auch von diesem Produkt wurde ein Papierchromatogramm angefertigt. Es zeigt Diamidophosphat, Diamido-diphosphat und etwas Monophosphat.

Eine Verunreinigung des Trisilber-diamido-imido-diphosphats $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NAg})(\text{NH}_2)_2$ mit 10 % Silber-diamido-diphosphat $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_5(\text{NH}_2)_2$ würde folgende Werte ergeben:

62,27 % Ag; 12,77 % P; 8,37 % N.

Die Analyse des erhaltenen Silbersalzes des Dimeren ergab:

61,48 % Ag; 12,82 % P; 8,61 % N.

Die Differenz der beiden Stickstoffgehalte läßt die Annahme, daß das $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NAg})(\text{NH}_2)_2$ mit $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_5(\text{NH}_2)_2$ vermenget sei, unwahrscheinlich erscheinen.

Es wäre noch denkbar, daß ein Teil der endständigen

Amidogruppen im Diamido-imido-diphosphat $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}^-}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{NH}-\overset{\text{O}^-}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{NH}_2$ während

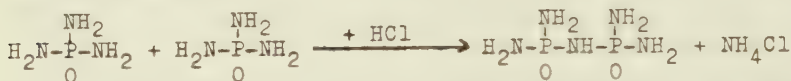
der Trennung mit dem Ionenaustauscher durch Hydrolyse in ONH_4 -Gruppen verwandelt wurde ($-\text{P}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow -\text{PONH}_4$). Diese könnten dann ebenfalls Silber binden, so daß nicht der für die Formel $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ berechnete (55,50 % Ag), sondern ein höherer Silbergehalt, der aus gebildetem Silberimido-diphosphat $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}$ stammt, zustandekommt. Diese Möglichkeit ist jedoch zu verwerfen, da die übrigen Analysendaten und vor allem das N : P-Verhältnis, das in diesem Fall deutlich unter 3 : 2 liegen müßte, dagegen sprechen. Im folgenden sind die berechneten und gefundenen Zusammensetzungen gegenübergestellt.

$\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NAg})(\text{NH}_2)_2$	$\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}$	
berechnet:	berechnet:	berechnet:	gefunden:
Ag: 65,28 %	Ag: 55,50 %	Ag: 71,39 %	Ag: 61,48 %
P: 12,49 %	P: 15,93 %	P: 10,25 %	P: 12,82 %
N: 8,48 %	N: 10,80 %	N: 2,32 %	N: 8,61 %

Es wurde nun aus dem Schäumungsprodukt, das der durchschnittlichen Zusammensetzung nach Trinatrium-diamido-diimido-triphosphat $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$ darstellt³⁾, ein Silbersalz gefällt. Dessen Analyse ergibt das Atomverhältnis Ag : N : P =

= 3,99 : 4,08 : 3. Auch hier liegt der Silbergehalt wieder deutlich höher als erwartet (Ag : P = 4 : 3 statt 3 : 3). Zur weiteren Untersuchung dieses eigenartigen Befundes wurde daraufhin versucht, das Silbersalz des Dimeren auf andere Weise zu erhalten.

Die Herstellung des Disilber-diamido-imido-diphosphats beschrieb Kühn⁵⁾. Er kondensierte Phosphoryltriamid $OP(NH_2)_3$ nach der Vorschrift von Goehring und Niedenzu¹⁸⁾ zum Imido-diphosphorsäure-tetramid:



Dieses spaltet in Wasser rasch zwei Amidogruppen ab - in ähnlicher Weise wie Diphosphorsäure-tetramid - unter Bildung von Diamido-imido-diphosphat:



dessen Anion mit dem des Dimeren des Schäumungsproduktes identisch ist.

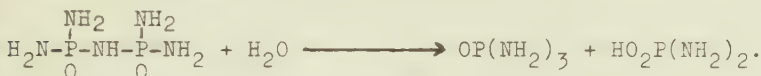
Aus dieser Lösung sollte nun bei Zusatz von Silbernitrat das Disilber-diamido-imido-diphosphat ausfallen. Zwei Versuche, nach dieser Vorschrift zum $Ag_2P_2O_4(NH)(NH_2)_2$ zu gelangen, schlugen leider fehl. Untersucht man das bei der Kondensation nach Goehring und Niedenzu gewonnene Imido-diphosphorsäure-tetramid papierchromatographisch, so findet man drei Flecke, wie auch Kühn festgestellt hat. In abnehmender Wanderungsweite aufgezählt, handelt es sich dabei um Phosphoryltriamid, Diamidophosphat und Diamido-imido-diphosphat. Diamidophosphat hat sich nach Meinung Kühns durch Hydrolyse von Phosphoryltriamid gebildet:



Durch rasches Fällern und Abtrennen des mit Silbernitrat erhaltenen Niederschlags versuchte er, das Mitfallen von Diamidophosphat, das erst allmählich aus dem Phosphoryltriamid entsteht, zu verhindern. Dieser Weg ist prinzipiell gangbar. Auch nach unseren Erfahrungen ist die Hydrolysegeschwindigkeit des Phosphoryltriamids nicht besonders groß; denn aus Lösungen von Phosphoryltriamid fällt bei Silbernitratzusatz erst nach einigem Stehen das Silberdiamidophosphat aus. Die Gegenwart von Silberionen wirkt

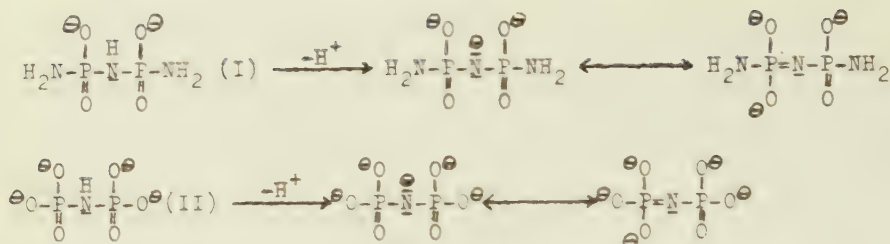
hier sicher noch erhöhend auf die Hydrolysegeschwindigkeit des $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ ein, da durch das Ausfällen des bei der Hydrolyse gebildeten Diamidophosphats das Gleichgewicht verschoben wird. Phosphoryltriamidlösungen geben erst nach 5 - 6 Std. auf dem Papierchromatogramm neben dem $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ -Fleck auch einen solchen von $\text{O}_2\text{P}(\text{NH}_2)_2^-$.

Aber bereits eine frische Lösung des nach der Vorschrift von Goehring und Niedenzu gewonnenen Kondensationsproduktes zeigt auf dem Chromatogramm den Diamidophosphat-Fleck. Man muß also annehmen, daß sich Imido-diphosphorsäure-tetramid ähnlich dem Diphosphorsäure-tetramid verhält, nämlich, daß nebeneinander die oben formulierte Abspaltung von zwei Amido-Gruppen eintritt und die Molekel in der Mitte auseinanderfällt unter Bildung von Phosphoryltriamid und Diamidophosphorsäure:



Es gelingt also nicht, nach der Vorschrift von Kühn zum reinen Silberdiamido-imido-diphosphat zu gelangen, da stets Silberdiamidophosphat mit ausfällt.

Das über die Ionenaustauschchromatographie gewonnene Silbersalz des Diamido-imido-diphosphats kann zur Reinigung umgefällt werden. Man löst es zu diesem Zweck in verdünntem Ammoniak und scheidet es unter Eiskühlung und vorsichtigem Zutropfen von 2 n Salpetersäure wieder ab. Die Analyse des umgefällten Produktes zeigt eine deutliche Verminderung des Silbergehaltes von 61,5 % auf 58,86 %. Das Atomverhältnis beträgt jetzt $\text{Ag} : \text{N} : \text{P} = 2,54 : 2,96 : 2$ gegenüber vorher $2,76 : 2,96 : 2$. Der Ag-Gehalt ist offensichtlich pH-abhängig. Durch mehrmaliges Umfällen bei pH4- bei weiterer Erniedrigung des pH-Wertes beginnt sich das Silbersalz wieder zu lösen; außerdem werden die Verbindungen mit abnehmendem pH immer unbeständiger - gelang es nicht, den Silbergehalt wesentlich unter 58 % zu senken und das Disilber-diamido-imido-diphosphat $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ zu erhalten, während beim Imido-diphosphat bis vor kurzem nur das Tetrasilbersalz $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}$ bekannt war. Dieser Unterschied zwischen den beiden Verbindungen wird sofort beim vergleichenden Betrachten der Formeln verständlich:



Die zusätzliche negative Ladung, die durch die Abdissoziation eines Protons am Imido-Stickstoff entsteht, wird bei beiden Verbindungen durch Mesomerie stabilisiert. Eine der möglichen Grenzformen ist aufgezeichnet. Dabei ist sofort erkennbar, daß das Imido-diphosphat (II) schwerer ein Proton abspaltet, als das Diamido-imido-diphosphat (I), da es bereits vier negative Ladungen trägt gegenüber nur zwei beim $\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})(\text{NH}_2)_2^{\ominus}$. Um ein Pentasilbersalz des Imido-diphosphats zu gewinnen, muß man im alkalischen Gebiet arbeiten¹⁹⁾.

Durch Umfällen des Silbersalzes des Dimeren bei pH9 unter Silbernitratzusatz gelangt man aber doch zum reinen Trisilber-diamido-imido-diphosphat $\text{Ag}_2\text{F}_2\text{O}_4(\text{Ag})(\text{NH}_2)_2$, in welchem sämtlicher Imidowasserstoff durch Silber ersetzt ist. Das Atomverhältnis beträgt jetzt $\text{Ag} : \text{N} : \text{P} = 2,98 : 2,98 : 2$. Die Annahme, daß die Silbersalze des Dimeren durch Disilber-diamido-diphosphat $\text{Ag}_2\text{F}_2\text{O}_5(\text{NH}_2)_2$ verunreinigt sein könnten, wird hiermit widerlegt. Es handelt sich um reines Diamido-imido-diphosphat, dessen Silbergehalt pH-abhängig ist.

b) Das Silbersalz des Trimeren

Das Trimere wird in gleicher Weise aus den KF-haltigen Eluaten mit Silbernitratlösung gefällt wie das Dimere. Die Analyse des Silbersalzes ergibt das Atomverhältnis $\text{Ag} : \text{N} : \text{P} = 4,50 : 4,17 : 3$. Rund $\frac{3}{4}$ des Imidowasserstoffs ist also durch Silber ersetzt. Auch hier gelingt es nicht, durch Umfällen bei pH4 den Silbergehalt zu senken und das reine Trisilber-diamido-diimido-triphosphat $\text{Ag}_3\text{F}_3\text{O}_6(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$ zu gewinnen. Jedoch erhält man durch Umfällen bei pH9 unter Silbernitratzusatz das Pentasilbersalz. Die leicht grau gefärbte Verbindung ergibt bei der Analyse folgendes Atomverhältnis: $\text{Ag} : \text{N} : \text{P} = 4,92 : 4,02 : 3$.

Sämtlicher Imidowasserstoff ist also durch Silber ersetzt.

Abb. 1 zeigt ein Chromatogramm, in welchem auf Bahn I das Schäumungsprodukt, auf Bahn II das Silbersalz des Dimeren und auf Bahn III das des Trimeren (beide mit NaBr umgesetzt) aufgetragen wurde*). Wie sich erkennen läßt, sind die isolierten Silbersalze einheitlich und stimmen in der Wanderungsweite mit den entsprechenden Flecken des Amido-imido-phosphatgemisches überein. Die Auftrennung bei den höher kondensierten Verbindungen des Schäumungsproduktes ist nicht mehr gut. Vom Tetrameren (Te) an ist nur ein Schweif vorhanden, der sich bis zum Startpunkt erstreckt. Schweifbildung tritt immer dann auf, wenn teilweise Zersetzung der Substanzen eintritt.

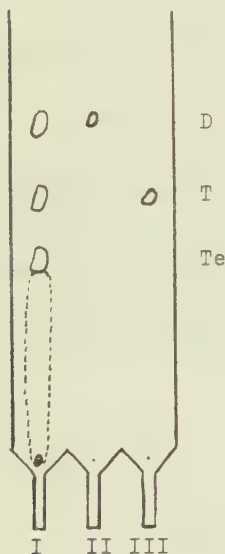


Abb. 1: Chromatogramm der Silbersalze
des Dimeren und Trimeren

Wanderungszeit 16 Std.

Absteigende Methode.

Bahn I: Amido-imido-phosphat-
gemisch (Schäumungsprodukt)

Bahn II: $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4\text{N}(\text{NH}_2)_2$ mit
NaBr umgesetzt

Bahn III: $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{N}(\text{NH}_2)_2)_2$ mit
NaBr umgesetzt.

*) Die einzelnen Komponenten des Schäumungsproduktes werden in den Abbildungen der Chromatogramme mit denselben Buchstaben bezeichnet, wie sie in den vorangehenden Tabellen verwendet wurden, also z.B. M = Monomeres, D = Dimeres, T = Trimeres usw.

c) Das Silbersalz des Tetrameren

Versetzt man die Eluate, die das Tetramere enthalten, mit Silbernitratlösung, so entsteht ein schwach gelblicher Niederschlag. Die papierchromatographische Untersuchung zeigt zwei Flecke, wobei der am weitesten gewanderte auf der Höhe des Dimeren-, der andere auf der des Tetrameren-Fleckes liegt. In Abb. 2 ist auf Bahn I eine Lösung des Amido-imido-phosphatgemisches aufgetragen, auf Bahn II Tetrameres in KF-Lösung, wie sie bei der Ionenaustauschchromatographie erhalten wird, und auf Bahn III das mit Silbernitrat aus der Lösung ausgefällte Tetramere.

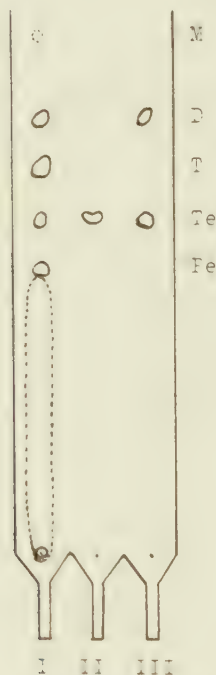


Abb. 2: Chromatogramm des Silbersalzes des Tetrameren

Wanderungszeit 17 Std.

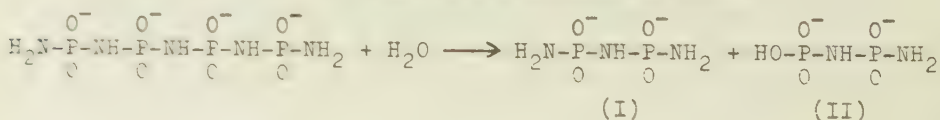
Absteigende Methode.

Bahn I: Amido-imido-phosphatgemisch (Schäumungsprod.)

Bahn II: Tetrameres in KF-Lösung

Bahn III: Silbersalz des Tetrameren mit NaBr umgesetzt.

Offensichtlich ist die Molekel des Tetrameren beim Silbernitratzusatz teilweise in zwei Hälften auseinandergefallen:



Das dabei entstehende Diamido-imido-diphosphat (I) und Monoamido-imido-diphosphat (II) dürften sich papierchromatographisch wohl nur so wenig unterscheiden, daß beide Verbindungen in einem Fleck zusammenfallen. Eine genaue Nachprüfung war nicht möglich, weil Monoamido-imido-diphosphat bisher nicht zugänglich ist. Es ist anzunehmen, daß auch die höheren Homologen der Amido-imidophosphate $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{2n}(\text{NH})_{n-1}(\text{NH}_2)_2$ ($n = 4, 5, 6 \dots$), mit dem Tetrameren beginnend, gegen Silberionen unbeständig sind. Sie können daher aus den Eluaten nicht mehr isoliert werden. Aus diesem Grunde wurde die Trennung des Schäumungsproduktes mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie beim Tetrameren abgebrochen.

7.) Überführung der Silbersalze in

a) die Natriumsalze

Durch Umsatz der Silbersalze mit der stöchiometrischen Menge Natriumbromid erhält man die Natriumsalze. Aus der wässrigen Lösung lassen sie sich mit Äthanol als Öl abscheiden, das im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxid bei 70° in 2 Wochen erstarrt. Die letzten Spuren Wasser werden nur sehr langsam entfernt. Für den Umsatz mit Natriumbromid wurde ein Silbersalz verwendet, dessen Imidowasserstoff nicht vollständig durch Silber ausgetauscht war; das Atomverhältnis betrug $\text{Ag} : \text{P} = 2,78 : 2$.

Das Natriumsalz des Dimeren $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ ergab das Atomverhältnis $\text{Na} : \text{N} : \text{P} = 2,34 : 2,88 : 2$. Der etwas zu niedrige Stickstoffwert erklärt sich daraus, daß wohl ein kleiner Teil der endständigen Amidogruppen unter Ersatz durch $-\text{ONa}$ abgespalten wurde.

Beim Umsetzen des Silbersalzes des Diamido-diimido-triphosphats (Atomverhältnis $\text{Ag} : \text{P} = 4,52 : 3$) mit der stöchiometrischen Menge Natriumbromid wird das Natriumsalz ebenfalls in öliger Form erhalten. Die Analyse ergibt das Atomverhältnis $\text{Na} : \text{N} : \text{P} = 3,42 : 4,08 : 3$. Also auch hier liegt der Natriumgehalt höher als er nach der Formel $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$ erwartet wird.

b) die Guanidiniumsalze

Da sowohl die Silber- als auch die Natriumsalze amorph sind, wurde versucht, über die Guanidiniumsalze zu kristallinen Verbindungen der Amido-imido-phosphate zu gelangen. Gut kristallisierende Guanidiniumsalze erhielt Quimby²⁰⁾ von der Tetraphosphorsäure, die mit anderen Kationen nur amorphe Salze liefert. Es lag daher nahe, die Guanidiniumionen auch für die Bereitung von Salzen der Amido-imido-oligo-phosphorsäuren in Betracht zu ziehen.

Zuerst wurde das Silbersalz des Schäumungsproduktes mit der stöchiometrischen Menge Guanidiniumchlorid umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silberchlorids wurden Teile des Filtrats mit Äthanol, Aceton oder Dimethylformamid versetzt. Es schied sich jedesmal ein Öl aus, das auch beim einwöchigen Aufbewahren im Kühlschrank bei -5°C nicht erstarrte. Nachdem der Kristallisierungsversuch beim Amido-imido-phosphatgemisch erfolglos verlaufen war, wurde noch das Guanidiniumsalz des Dimeren herzustellen versucht, da zu erwarten ist, daß es als das einfachste Kondensationsprodukt des Schäumungsgemisches am leichtesten in kristallisierter Form erhalten werden müsse. Aber auch hier konnte nur ein öliges Produkt gewonnen werden, das nicht kristallisierte.

8.) Das IR-Spektrum des Silber- und Natriumsalzes des Trimeren

Um die Anwesenheit von Amidogruppen nachzuweisen, die sich qualitativ an der Stickstoffentwicklung bei Zusatz von salpetriger Säure zu einer Lösung der Amidoverbindungen feststellen lassen, wurde vom Silber- und Natriumsalz des Trimeren je ein IR-Spektrum aufgenommen. Das hierzu verwendete Silbersalz entsprach nicht ganz der Formel $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NAG})_2(\text{NH}_2)_2$, sondern enthielt etwas weniger Silber (Atomverhältnis $\text{Ag} : \text{P} = 4,5 : 3$ statt $5 : 3$).

In Tab. 14 (S.35) ist die Lage der drei verschiedenen NH-Schwingungsbanden in den Verbindungen $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$, $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NAG})_2(\text{NH}_2)_2$ und $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$ angegeben. Die Verbreiterung der NH-Schwingung beim Natrium-diamido-diimido-triphosphat ist auf einen geringen Restwassergehalt zurückzuführen,

auf dessen schwierige Beseitigung schon weiter oben hingewiesen wurde.

Tabelle 14.

	NH-Schwingung in cm^{-1}	Innere NH-De- form.-schwing.	Äußere NH-De- form.-schwing.
$\text{OP}(\text{NH}_2)_3^{21)}$	3290	1580	840 - 660
$\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NAg})_2(\text{NH}_2)_2$	3130	1532	867 - 716
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$	3180 - 3110	1570	nicht beob.

Charakteristisch für das Vorliegen von Amidogruppen sind die innere und äußere NH-Deformationsschwingung bei $1570 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ und $840 - 660 \text{ cm}^{-1}$, wobei sich letztere nicht immer beobachten läßt²¹⁾. Imidophosphate zeigen dagegen nur die NH-Schwingung bei $3200 - 2900 \text{ cm}^{-1}$, während diese bei den Amidophosphaten im Bereich zwischen 3300 und 3100 cm^{-1} liegt. Demnach sprechen also die bei den Salzen beobachteten inneren NH-Deformationsschwingungen bei 1532 bzw. 1570 cm^{-1} für die Anwesenheit von NH_2 -Gruppen.

III. Experimenteller Teil

A. Darstellung des Amido-imido-phosphatgemisches

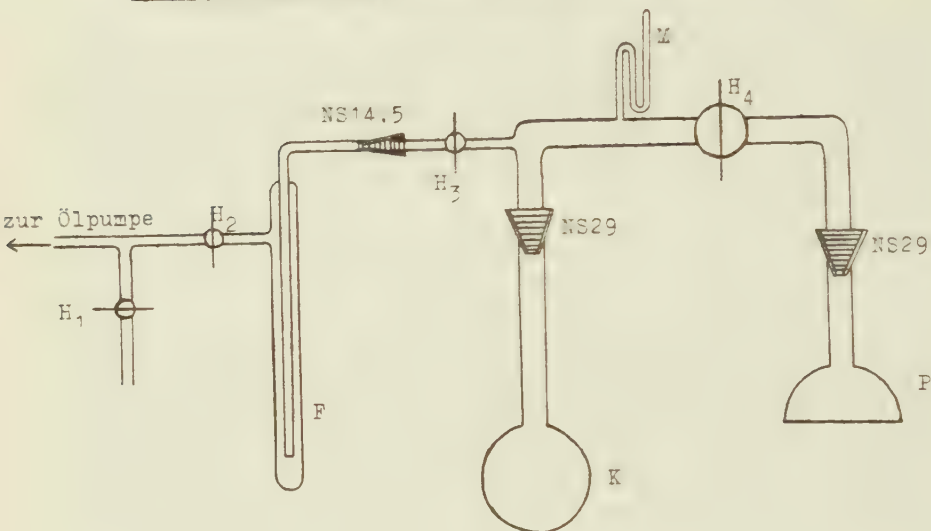


Abb. 3: H_1 , H_2 , H_3 und H_4 = Hähne; F = Falle mit festem NaOH; K = langhalsiger Reaktionskolben (200 ml); M = Quecksilbermanometer; P = Flachkolben mit Phosphorpentoxid.

Die in Abb. 3 wiedergegebene Apparatur dient zur thermischen Untersuchung der Amidophosphate. In der Falle F befindet sich festes NaOH, um zu verhüten, daß Feuchtigkeit von der Ölpumpe her in den Reaktionskolben K eindringt, der das Amidophosphat enthält. Dieser ist außerdem noch über einen Hahn H_4 mit einem Kolben P, der Phosphorpentoxid enthält, verbunden. H_1 dient zum Belüften der Ölpumpe.

8 g vollkommen wasserfreies Natriumdiamidophosphat³⁾ $\text{NaPO}_2(\text{NH}_2)_2$ werden in den Kolben K eingewogen. Bei geschlossenem Hahn H_1 und geöffneten Hähnen H_2 , H_3 und H_4 wird sofort an der Ölpumpe evakuiert. Nun wird H_3 geschlossen und der Reaktionskolben K mittels eines Ölbadess 6 Std. auf 70° erhitzt, um restliche

Feuchtigkeitsspuren, die beim Füllen des Kolbens eingedrungen sind, vollständig durch das in P befindliche Phosphorpentoxid zu entfernen. Dann wird H_4 geschlossen und die Temperatur des Ölbad es allmählich bis auf 180° gesteigert. Bei etwa 155° beginnt die Substanz unter Ammoniakentwicklung aufzuschäumen und sich auszudehnen. Jeder am Manometer M erkennbaren Druckzunahme wird durch Einschalten der Ölpumpe und Abpumpen des entwickelten Ammoniaks bei geöffneten Hähnen H_2 und H_3 begegnet. Insbesondere beim Erreichen des Schäumungspunktes bei 155° ist infolge der starken Ammoniakentwicklung die Ölpumpe ständig eingeschaltet zu lassen, bis die Reaktion nach etwa 2 Std. abklingt. Der Kolben K muß vollständig in das Ölbad eintauchen, damit nicht Teile dersich bei der Ammoniakentwicklung ausdehnenden Substanz außerhalb der erhitzten Zone gelangen.

Nach dem Erkalten belüftet man, nimmt den Reaktionskolben K von der Apparatur und entfernt daraus mit einem langen Spatel das Schäumungsprodukt. Nach dem Pulvern in einer Reibschale, wobei das in der Substanz eingeschlossene Ammoniak entweicht, wird sie nochmal eine halbe Stunde in der Vakuumapparatur auf 180° erhitzt. Hierauf wird das Produkt in wenig Wasser gelöst und mit Äthanol gefällt. Es scheidet sich ein farbloses Öl aus, das im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxid nach 1 - 2 Wochen erstarrt.

B. Die Ionenaustauschchromatographie

1.) Apparate und Reagenzien

Das Anionenaustauscherharz Dowex 1-X10, 100 bis 200 mesh, wird vor der Anwendung mehrmals in Wasser aufgeschlämmt, um feine Schwebeteilchen und Verunreinigungen zu entfernen. Man wiederholt das so lange, bis die überstehende Lösung einigermaßen klar geworden ist. Insgesamt läßt man das Harz etwa einen Tag im Wasser quellen. Man saugt es dann ab und trocknet auf Tontellern oder Filtrierpapier. Schließlich wird gesiebt, wobei die Körner mit einem Durchmesser zwischen 0,2 und 0,1 mm verwendet werden. Das so gereinigte Harz wird in etwas Wasser aufgeschlämmt und in die Austauschersäulen gefüllt. Die Harzschicht wird oben und unten durch einen Wattebausch begrenzt. Verwendet

werden die gewöhnlichen Säulen mit einem Hahn ohne Schwanenhals, um den erzielten Trenneffekt nicht durch Diffusion in demselben zu gefährden. Außerdem wird durch einen solchen der Durchfluß bedeutend verlangsamt, manchmal sogar durch die kleinen Harzkörner vollkommen unterbunden.

2.) Die Bereitung der Eluierlösungen

a) mit Acetatpuffer pH5

Zur Herstellung der Eluierlösungen wird die erforderliche Menge reinen, trockenen Kaliumchlorids bzw. Kaliumnitrats oder Kaliumfluorids (am besten p.a.) eingewogen. Nach dem Auflösen in 700 - 800 ml Wasser in einem Liter-Becherglas setzt man 10 ml einer Vorratspufferlösung (25,5 g Natriumacetat + + 11,9 ml Eisessig + 500 ml Wasser)¹¹⁾ zu. Man stellt nun durch Zutropfen einer 0,1 m KOH aus einer Bürette unter Zuhilfenahme eines pH-Meters einen pH-Wert von 5 ein und füllt schließlich im Meßkolben auf 1 l auf. Dem Eluiermittel werden 5 mg Quecksilberjodid HgI_2 zur Verhinderung von Schimmelbildung zugesetzt. Bei den KF-Lösungen wird der pH-Wert mit 0,1 m Kalilauge nicht eingestellt. Man gibt lediglich 10 ml des Acetatpuffers hinzu, füllt auf 1 l auf und verwendet sie dann.

b) mit Boratpuffer pH8

Die erforderliche Menge Kaliumchlorid bzw. Kaliumnitrat und 0,005 Mol Borsäure H_3BO_3 (309 mg) werden in 700 - 800 ml Wasser gelöst und, wie oben angegeben, mit 0,1 m KOH auf pH8 eingestellt.

c) mit Ammoniumchloridpuffer pH10

Hier werden 0,01 Mol des Kaliumchlorids durch Ammoniumchlorid ersetzt, d.h. es werden z.B. für eine 0,25 m Eluierlösung 0,24 m KCl + 0,01 m NH_4Cl oder für eine 0,2 m 0,19 m KCl + + 0,01 m NH_4Cl eingewogen. Durch Zugabe von verdünntem Ammoniak wird die Lösung in analoger Weise wie oben auf pH10 gebracht.

3.) Durchführung der Trennung mit

a) KCl-Lösungen als Eluiermittel

Vor jeder Trennung wird die Ionenaustauschersäule (Höhe der Harzschicht 14 cm; Durchmesser der Säule 1,8 cm) mit 0,08 m KCl pH8 so lange gewaschen, bis der Durchlauf einem pH-Wert von 8 entspricht. Man prüft mit dem pH-Meter. Ist pH-Konstanz eingetreten, so läßt man bis zur Harzhöhe ablaufen und bringt mit einer Pipette tropfenweise eine Lösung von 400 mg Schäumungsprodukt in 6 ml 0,08 m KCl-Lösung vom pH8 auf die Austauschersäule. Gleichzeitig mit dem Auftragen läßt man unten an der Säule abtropfen. Die Tropfgeschwindigkeit ist dabei so zu regulieren, daß sich auf dem Harz keine Flüssigkeitssäule sammelt. Ein zu weites Absinken der Flüssigkeit ist unbedingt zu vermeiden, da es zur Bildung von Luftblasen in der Watte und im Harz führt, was unter Umständen den Erfolg der Trennung in Frage stellen kann. - Haben sich größere Luftblasen gebildet, so wird Wasser auf die Säule gegeben, die Watte herausgenommen, und die obere Harzschicht mit einem Glasstab aufgewirbelt. Nach dem Absitzen der Harzkörner wird, wenn nötig, etwas Ionenaustauscher nachgefüllt und wieder frische Watte eingeführt. -

Die Eluierung wird mit 100 ml 0,08 m KCl pH8 begonnen. Man bringt sie auf die Säule, deren Flüssigkeitsspiegel mit der Harzhöhe zusammenfällt. Von jetzt an wird der Durchlauf im Meßzylinder gemessen. Ist das Eluiermittel bis zur Harzhöhe durchgelaufen, so werden 80 ml einer 0,1 m KCl-Lösung pH8 aufgegeben und die Trennung schließlich mit 0,2 m KCl pH8 zu Ende geführt. Tropfgeschwindigkeit $0,4 \text{ cm min}^{-1}$.

Im Durchlauf von 10 - 60 ml findet sich das Monomere,
im Durchlauf von 70 - 100 und von 0 - 60 ml das Dimere und
im Durchlauf von 40 - 120 ml folgt das Trimere.

Bei der breiten Säule (14 cm hoch; 3,2 cm im Durchmesser) wird nach dem Waschen mit 0,08 m KCl-Lösung pH8 bis zur pH-Konstanz mit 150 ml 0,08 m, 200 ml 0,1 m und 0,2 m KCl pH8 eluiert. Aufgetragen wird eine Lösung von 1,5 g Schäumungsprodukt in 20 ml 0,08 m KCl pH8. Tropfgeschwindigkeit $0,4 \text{ cm min}^{-1}$. Im Durchlauf von 80 - 150 und von 0 - 40 ml findet sich das Monomere, im Durchlauf von 70 - 200 ml und von 0 - 110 ml das Dimere und

im Durchlauf von 130 - 300 ml folgt das Trimere.

Die Regenerierung der schmalen Säule erfolgt mit 150 ml 1 m KCl und die der breiteren Säule mit 500 ml 1 m KCl.

b) KNO_3 -Lösungen als Eluiermittel

Der Austauscher (Säule 14 cm hoch; 1,8 cm im Durchmesser) in der Nitratform wird nach dem Waschen mit dest. Wasser mit einer Lösung von 300 mg Schäumungsprodukt in 60 ml Wasser beschickt. Man läßt die Lösung langsam in das Harz einfließen ($0,3 - 0,4 \text{ cm min}^{-1}$). Sobald sie völlig in das Harz eingedrungen ist, wird mit dest. Wasser nachgewaschen, bis der Auslauf nitratfrei geworden ist. Nun eluiert man mit $0,05 \text{ m KNO}_3$ -Lösung vom pH5. Tropfgeschwindigkeit $0,4 \text{ cm min}^{-1}$.

Im Durchlauf von 20 - 100 ml findet sich das Dimere.

Die breite Säule (14 cm hoch; 3,2 cm im Durchmesser) wird ebenso behandelt. Aufgegeben wird eine wässrige Lösung von 1 g Schäumungsprodukt in 100 ml Wasser. Tropfgeschwindigkeit $0,4 \text{ cm min}^{-1}$.

Im Durchlauf von 100 - 370 ml findet sich das Dimere.

Auf das Auftreten des Monomeren im Eluat wurde hier, da es nicht weiter interessierte, nicht geachtet. Die schmale Säule wird mit 150 ml, die breite Säule mit 500 ml $0,4 \text{ m KNO}_3$ -Lösung regeneriert und ist nach dem Waschen mit dest. Wasser wieder gebrauchsfähig.

c) KF-Lösungen als Eluiermittel

Auf die schmale Ionenaustauschersäule in der Fluoridform werden nach dem Waschen mit dest. Wasser 600 mg Schäumungsprodukt in 40 ml Wasser aufgegeben. Man läßt die Lösung langsam in das Harz einfließen ($0,3 - 0,4 \text{ cm min}^{-1}$). Nachdem mit dest. Wasser das dabei in Freiheit gesetzte Fluorid ausgewaschen wurde, beginnt man das Eluieren mit 200 ml $0,8 \text{ m KF}$ -Lösung und setzt es mit $0,9 \text{ m KF}$ fort. Tropfgeschwindigkeit $0,4 \text{ cm min}^{-1}$.

Im Durchlauf von 40 - 80 ml findet sich das Dimere,

im Durchlauf von 140 - 200 und von 0 - 20 ml das Trimere und

im Durchlauf von 200 - 280 ml folgt das Tetramere.

Mit der breiten Säule wird in gleicher Weise verfahren. Aufgegeben wird eine Lösung von 3 g Schäumungsprodukt in 90 ml Wasser. Das Eluieren wird mit 600 ml 0,8 m KF-Lösung begonnen und mit 0,9 m KF fortgesetzt. Tropfgeschwindigkeit $0,4 \text{ cm min}^{-1}$. Im Durchlauf von 160 - 280 ml findet sich das Dimere, im Durchlauf von 400 - 600 und von 0 - 90 ml das Trimere und im Durchlauf von 370 - 650 ml folgt das Tetramere.

Regeneriert wird bei der schmalen Säule mit 150 ml 3 m KF, bei der breiten Säule mit 400 ml 3 m KF-Lösung. Nach dem Waschen mit dest. Wasser können hierauf die Säulen wieder für eine neue Trennung verwendet werden.

C. Die Darstellung der Silbersalze

1.) der Diamido-imido-diphosphorsäure

Die durch Ionenaustauschchromatographie bei Verwendung von KNO_3 - oder KF-Lösungen als Eluiermittel erhaltenen Lösungen des Dimeren werden tropfenweise mit 10 proz. Silbernitratlösung unter Umrühren versetzt. Man läßt den weißen, flockigen Niederschlag absitzen und prüft in der überstehenden Lösung auf Vollständigkeit der Fällung. Man dekantiert und bringt den Niederschlag auf eine Glasfritte G_4 . Er wird zweimal mit dest. Wasser und zweimal mit Methanol gewaschen, wobei man darauf zu achten hat, daß der Niederschlag während des Auswaschens nicht trocken gesaugt wird, da er sonst sehr fest zusammenklebt und das weitere Auswaschen erschwert. Der trocken gesaugte, weiße Niederschlag wird in einem Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxid vor Licht geschützt aufbewahrt. Beim Auftragen von 3 g Schäumungsprodukt auf die breite Austauschersäule und beim Eluieren mit KF-Lösung erhält man 260 mg Silbersalz des Dimeren.

A n a l y s e

Silberbestimmung:

57,5 mg verbrauchen 3,30 ml 0,1 n NH_4SCN : 61,91 % Ag
=====

291,2 mg ergeben 236,2 mg AgCl : 61,05 % Ag
=====

Mittelwert: 61,48 % Ag
=====

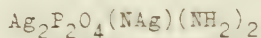
Phosphorbestimmung:

291,2 mg ergeben 134,1 mg $Mg_2P_2O_7$: 12,82 % P
=====

Stickstoffbestimmung:

92,5 mg verbrauchen 5,68 ml 0,1 n HCl: 8,61 % N
=====

Atomverhältnis: Ag : N : P = 1,38 : 1,49 : 1 = 2,76 : 2,98 : 2.



berechnet:	gefunden:
65,28 % Ag	61,48 % Ag
12,49 % P	12,82 % P
8,48 % N	8,61 % N

Das Umfällen der Silbersalze

500 mg Silbersalz werden in etwa 20 ml Wasser aufgeschlämmt und so lange unter Rühren mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Zu der in einem Eisbad gekühlten Lösung läßt man unter kräftigem Rühren vorsichtig 2 n Salpetersäure zutropfen. Bei pH 5 treten schmutzige Flöckchen auf, von denen abfiltriert wird. Hierauf setzt man weiterhin Salpetersäure zu, bis die Fällung vollständig ist, und die Lösung einen pH-Wert von 4 erreicht hat. Der auf diese Weise erhaltene, rein weiße, flockige Niederschlag wird auf einem Filtertiegel G4 abgesaugt und, wie oben geschildert, weiterbehandelt.

Analyse des umgefällten Silbersalzes des Dimeren

Silberbestimmung:

50,4 mg verbrauchen 2,75 ml 0,1 n NH_4SCN : 58,86 % Ag
=====

Phosphorbestimmung:

35,5 mg ergeben 329,1 mg Ammonium-molybdophosphat: 13,29 % P
=====

Stickstoffbestimmung:

107,9 mg verbrauchen 6,84 ml 0,1 n HCl: 8,88 % N
=====

Atomverhältnis: Ag : N : P = 1,27 : 1,48 : 1 = 2,54 : 2,96 : 2.

Die Darstellung von Trisilber-diamido-imido-diphosphat

Zur Darstellung von reinem $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NAg})(\text{NH}_2)_2$ werden 300 mg des gefällten Silbersalzes des Dimeren in 30 ml verdünntem Ammoniak gelöst. Hierauf wird unter Eiskühlung so lange 2 n Salpetersäure zugetropft, bis eine Trübung auftritt, von der abfiltriert wird. Der pH-Wert der Lösung beträgt nun etwa 7 - 8. Durch einige Tropfen verdünnten Ammoniaks wird er auf 9 gebracht. Dann verdünnt man mit Wasser auf 80 ml und tropft 10 proz. Silbernitratlösung unter Umrühren zu, bis keine Fällung mehr entsteht. Der einen schwach ins gelbliche gehenden Stich zeigende weiße Niederschlag ergibt folgende Analysendaten:

Silberbestimmung:

64,2 mg verbrauchen 3,86 ml 0,1 n NH_4SCN : 64,86 % Ag
=====

Phosphorbestimmung:

23,0 mg ergeben 200,7 mg Ammonium-molybdophosphat: 12,51 % P
=====

Stickstoffbestimmung:

216,8 mg verbrauchen 13,06 ml 0,1 n HCl : 8,44 % N
=====

Atomverhältnis: Ag : N : P = 1,489 : 1,49 : 1 = 2,98 : 2,98 : 2.

$\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NAg})(\text{NH}_2)_2$ Formelgewicht: 495,66

berechnet:	gefunden:
65,28 % Ag	64,86 % Ag
12,49 % P	12,51 % P
8,48 % N	8,44 % N

2.) der Diamido-diimido-triphosphorsäure

Das Silbersalz des Trimeren wird aus den KF-haltigen Eluaten in derselben Weise mit 10 proz. Silbernitratlösung gefällt, wie es bei der Herstellung des Silbersalzes des Dimeren geschehen ist. Die mit 3 g Schäumungsprodukt beschickte breite Ionenaustauschersäule liefert 270 mg Silbersalz des Trimeren.

Analyse des Silbersalzes des Trimeren

Silberbestimmung:

345,3 mg ergeben 278,2 mg AgCl: 60,63 % Ag
=====

92,4 mg verbrauchen 5,25 ml 0,1 n NH_4SCN : 61,29 % Ag
=====

Mittelwert: 60,96 % Ag
=====

Phosphorbestimmung:

345,3 mg ergeben 144,7 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 11,66 % P
=====

Stickstoffbestimmung:

126,1 mg verbrauchen 6,61 ml 0,1 n HCl: 7,34 % N
=====

Atomverhältnis: Ag : N : P = 1,50 : 1,39 : 1 = 4,50 : 4,17 : 3.



berechnet:	gefunden:
68,41 % Ag	60,96 % Ag
11,79 % P	11,66 % P
7,11 % N	7,34 % N

Zur Darstellung von reinem Pentasilber-diamido-diimido-triposphat geht man wie bei der Herstellung des Trisilbersalzes des Dimeren zu Werke. Das auf diese Weise gewonnene leicht graue Produkt hat folgende Zusammensetzung:

Silberbestimmung:

119,4 mg verbrauchen 7,21 ml 0,1 n NH_4SCN : 66,64 % Ag
=====

Phosphorbestimmung:

99,9 mg ergeben 811,5 mg Ammonium-molybdophosphat: 11,65 % P
=====

Stickstoffbestimmung:

84,5 mg verbrauchen 4,27 ml 0,1 n HCl: 7,08 % N
=====

Atomverhältnis: Ag : N : P = 1,64 : 1,34 : 1 = 4,92 : 4,02 : 3.

D. Darstellung des Silbersalzes des Schäumungsproduktes

Aus einer wässrigen Lösung des Schäumungsproduktes wird mit 10 proz. Silbernitratlösung in gleicher Weise das Silbersalz gewonnen, wie es bei der Herstellung des Silbersalzes des Dimeren und Trimeren geschehen ist.

Analyse des Silbersalzes des Schäumungsproduktes

Silberbestimmung:

99,5 mg verbrauchen 5,40 ml 0,1 n NH_4SCN : 58,55 % Ag
=====

118,4 mg verbrauchen 6,41 ml 0,1 n NH_4SCN : 58,40 % Ag
=====

Mittelwert: 58,48 % Ag
=====

Phosphorbestimmung:

64,7 mg ergeben 570,4 mg Ammonium-molybdophosphat: 12,64 % P
=====

Stickstoffbestimmung:

151,5 mg verbrauchen 8,38 ml 0,1 n HCl : 7,75 % N
=====

Atomverhältnis: Ag : N : P = 1,33 : 1,36 : 1 = 3,99 : 4,08 : 3.

E. Darstellung des Natriumsalzes

1.) der Diamido-imido-diphosphorsäure

In 5 ml Wasser werden 2 g Silbersalz suspendiert und mit einer konz. wässrigen Lösung der stöchiometrischen Menge Natriumbromid versetzt. Nachdem 15 min gut gerührt wurde, filtriert man vom Silberbromid ab und fällt das Natriumsalz mit 80 ml Äthanol aus. Nach etwa 3 bis 4 Std. hat sich die ölige Abscheidung gut abgesetzt. Man dekantiert die überstehende Lösung ab und löst das Öl wieder in 5 ml Wasser auf, filtriert notfalls und fällt das Öl mit 60 ml Äthanol wieder aus. Nach dem Dekantieren wird das Öl im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxid bei Raumtemperatur und schließlich 1 Woche bei 70° getrocknet. Die letzten Spuren Wasser lassen sich nur sehr schwer entfernen.

Analyse des Natrium-diamido-imido-diphosphats

Stickstoffbestimmung:

32,2 mg verbrauchen 3,64 ml 0,1 n HCl: 15,85 % N
=====

Natrium- und Phosphorbestimmung mit Hilfe eines Anionenaustauschers

Einwaage: 31,1 mg

Verbrauch an 0,1 n HCl: 2,86 ml: 21,14 % Na
=====

Auswaage an Ammonium-molybdophosphat: 527,6 mg: 24,33 % P
=====

Atomverhältnis: P : Na : N = 1 : 1,17 : 1,44 = 2 : 2,34 : 2,88.

$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ Formelgewicht 219,02

berechnet:

21,00 % Na

28,29 % P

19,18 % N

gefunden:

21,14 % Na

24,33 % P

15,85 % N

Das sehr hygroskopische Natriumsalz war nicht vollkommen wasserfrei.

2.) der Diamido-diimido-triphosphorsäure

Es wird wie bei der Herstellung des Natriumsalzes des Dimeren verfahren. 2,642 g Silbersalz des Trimeren werden mit 1,541 g Natriumbromid umgesetzt. Auch hier fällt ein Öl an, das sich nur schwierig entwässern läßt. Die Ausbeute an getrocknetem Natriumsalz des Trimeren betrug 600 mg d.i. 56 % d. Theorie.

Analyse des Natrium-diamido-diimido-triphosphats

Stickstoffbestimmung:

51,9 mg verbrauchen 5,56 ml 0,1 n HCl: 14,99 % N
=====

Natrium- und Phosphorbestimmung mit Hilfe eines Anionenaustauschers:

Einwaage: 63,1 mg

Verbrauch an 0,1 n HCl: 5,66 ml: 20,62 % Na
=====

Auswaage an Ammonium-molybdophosphat: 1,0988g: 24,41 % P
=====

Atomverhältnis: P : N : Na = 1 : 1,36 : 1,14 = 3 : 4,08 : 3,42.

$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_6(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$ Formelgewicht 320,03

berechnet:

21,55 % Na

29,04 % P

17,51 % N

gefunden:

20,62 % Na

24,41 % P

14,99 % N

Das recht hygroskopische Salz scheint auch hier noch nicht vollkommen wasserfrei gewesen zu sein.

F. Darstellung des Guanidiniumsalzes

1.) des Schäumungsproduktes

726 mg Silbersalz des Schäumungsproduktes werden mit 480 mg Guanidiniumchlorid (etwas mehr als die stöchiometrische Menge) in 10 ml Wasser eine halbe Stunde gerührt. Hierauf wird abfiltriert und Teile des Filtrats mit Äthanol, Aceton oder Dimethylformamid versetzt. Es scheidet sich jedesmal ein Öl aus, das auch bei einwöchigem Aufbewahren im Kühlschrank bei -5° nicht erstarrt.

2.) der Diamido-imido-diphosphorsäure

223,4 mg Silbersalz des Dimeren wurden in derselben Weise, wie unter F 1) geschildert, mit 130 mg Guanidiniumchlorid umgesetzt. Auf Zusatz von Äthanol, Aceton und Dimethylformamid schied sich auch hier ein Öl ab, das im Kühlschrank bei -5° innerhalb zweier Wochen nicht kristallisierte.

T e i l B

Untersuchungen an Amido-thiophosphorverbindungen.

I. Einleitung

Während die Amide der Phosphorsäure durch zahlreiche Arbeiten verhältnismäßig gut untersucht sind, ist bisher über Amide der Monothio-phosphorsäure nur wenig bekannt geworden. Klement und Koch²²⁾ stellten 1953 das Triamid der Monothio-phosphorsäure $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ dar.

Über Alkalisalze der Monoamido- und Diamido-thiophosphorsäure wurde bisher nur sehr wenig gearbeitet. Um diese Verbindungen bequem zu erhalten, mußten teilweise neue Wege zu ihrer Darstellung beschritten bzw. Verbesserungen der bestehenden Herstellungsmethoden erarbeitet werden.

Das thermische Verhalten der Thiophosphorsäureamide wurde mit Ausnahme des Thiophosphoryltriamids^{1, 23)} bisher noch nicht studiert. Für die Untersuchung der thermischen Reaktionen der Amido-thiophosphate wurden deren Natriumsalze verwendet, da diese am leichtesten rein erhalten werden können.

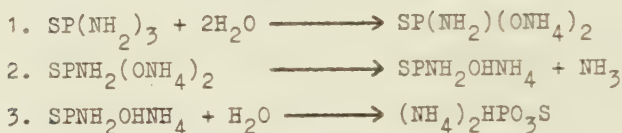
Schließlich wurden noch Versuche zur Herstellung der bisher noch nicht bekannten freien Diamido- und Monoamido-thiophosphorsäure unternommen.

II. Theoretischer Teil

A. Das Verhalten von Thiophosphoryltriamid

1.) gegenüber feuchter Luft

Thiophosphoryltriamid $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ geht an der Luft nach einiger Zeit in Diammonium-monothiophosphat über¹⁾. Hierbei spielen sich nach Koch¹⁾ wahrscheinlich folgende Reaktionen ab:



Das nach 1. gebildete Diammonium-monoamido-thiophosphat spaltet Ammoniak ab (2.) und geht endlich in Monothiophosphat über (3.).

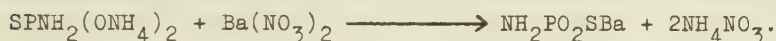
Bereits früher¹²⁾ war die mögliche Bildung von Mono-amidothiophosphat beim Stehenlassen von Thiophosphoryltriamid an feuchter Luft genauer untersucht worden. Die dabei gewonnenen Ergebnisse werden im folgenden kurz zusammengefaßt.

Für die Untersuchungen wird das nach 24) hergestellte Thiophosphoryltriamid in einen Exsiccator gegeben, der ein Gefäß mit Wasser enthält. Das Thiophosphoryltriamid ballt sich kurz nach dem Versuchsbeginn feucht zusammen und ist nach rund 40 Tagen teilweise verflüssigt. Dabei nimmt das Gewicht der Probe um 87 % zu. Aus der papierchromatographischen Untersuchung ergibt sich, daß mindestens die Hälfte (aus der Intensität der Flecke abgeschätzt) des Thiophosphoryltriamids in Diamidothiophosphat übergegangen ist. Außerdem läßt sich noch ein sehr schwacher Fleck erkennen, dessen Wanderungsweite kleiner als die von Diamidothiophosphat ist. Zur Papierchromatographie ist allgemein zu bemerken, daß beim Ersatz von Amidogruppen durch Hydroxylgruppen eine Verringerung der Wanderungsweiten eintritt: $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ wandert weiter als $\text{POS}(\text{NH}_2)_2^-$. Dieselbe Erscheinung ergibt sich beim Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff: $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ wandert weiter als das Sauerstoffanalogon $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$.

Der Übergang $\text{SP}(\text{NH}_2)_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SP}(\text{NH}_2)_2\text{ONH}_4$ stellt demnach den Primärschritt der Hydrolyse von Thiophosphoryl-

triamid an feuchter Luft dar. Die weitere Hydrolyse von $\text{SP}(\text{NH}_2)_2\text{ONH}_4$ geht außerordentlich langsam vor sich, wie der sehr schwache dritte Fleck auf dem Papierchromatogramm ergibt. Der erste Schritt der Hydrolyse, wie ihn Koch formulieren zu müssen glaubte, entspricht also nicht den Tatsachen. Außerdem geben die Gewichtszunahmen keinerlei Anhaltspunkte über das Fortschreiten der Hydrolyse, da das Wasser in der Hauptsache nur physikalisch gebunden wird.

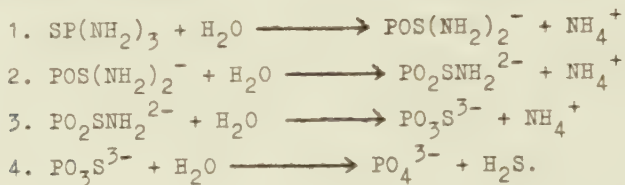
Durch Zusatz von Bariumnitrat wurde nun versucht, die bei der Hydrolyse von Thiophosphoryltriamid an feuchter Luft entstehenden Zwischenprodukte als schwerlösliche Bariumsalze abzufangen, z.B.



Die Zeitdauer der Wasseraufnahme ist sehr unterschiedlich und hängt offensichtlich von der Temperatur ab: bei einer Probe dauerte es im Sommer nur 27 Tage, bis sie zwei Mol Wasser aufgenommen hatte, bei einer anderen dagegen im Spätherbst 75 Tage.

Durch Extrahieren mit Methanol im Soxhlet-Apparat wird aus den nach der Wasseraufnahme getrockneten Substanzen das nicht umgesetzte Thiophosphoryltriamid entfernt. Nach dem Behandeln mit Wasser, wobei das überschüssige Bariumnitrat und Diamido-thiophosphat, das ein leichtlösliches Bariumsalz bildet, in Lösung gehen, hinterbleibt nur eine geringe Menge (0,8 g von 10 g). Für die papierchromatographische Untersuchung wird der Rückstand unter Eiskühlung in der eben notwendigen Menge verdünnter Salzsäure gelöst und die durch eine Analyse zuvor ermittelte Bariummenge durch Umsatz mit der stöchiometrischen Menge Natriumsulfat ausgefällt. Hierauf wird ammoniakalisch gemacht und das abgeschiedene Bariumsulfat abzentrifugiert. Man arbeitet möglichst rasch, um eine Hydrolyse weitgehend auszuschalten. Das Papierchromatogramm der Lösung zeigt drei Flecke. Bei dem am weitest gewanderten Fleck handelt es sich um Mono-amido-thiophosphat, was auch qualitativ durch den Nachweis von Amidostickstoff erhärtet wird. Der Rückstand enthält also Verbindungen mit Amidogruppen. Die beiden übrigen Flecke sind durch Mono-thiophosphat und Monophosphat verursacht.

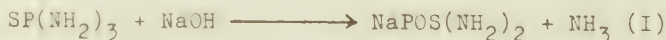
Auf Grund der beim Stehen von Thiophosphoryltriamid an feuchter Luft erhaltenen Ergebnisse liegt nachstehende Reaktionsfolge nahe:



Ein großer Teil der Substanz hat nach Gleichung 1. reagiert. Auf dieser Stufe kommt die Reaktion nahezu zum Stillstand. Diamido-thiophosphat scheint eine sehr hydrolysebeständige Verbindung zu sein. Nur ein verschwindend geringer Teil hat unter Bildung von Monoamidothio-, Monothio- und Monophosphat weiter reagiert (Gleichungen 2. - 4.).

2.) gegenüber Natronlauge

Thiophosphoryltriamid ist in neutraler wässriger Lösung verhältnismäßig beständig. Selbst eine Lösung desselben, die bereits eine Woche bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde, gibt auf dem Papierchromatogramm einen einheitlichen scharfen Fleck und läßt noch keinerlei Zersetzung erkennen, während Phosphoryltriamid unter diesen Bedingungen schon weitgehend der Hydrolyse anheimgefallen ist. Gegenüber Natronlauge sind jedoch beide Triamide bemerkenswert unbeständig und spalten schnell Ammoniak ab. So erhält man durch zweistündiges Erwärmen von Thiophosphoryltriamid mit Natronlauge auf dem Wasserbad auf 50° Natriumdiamidothiophosphat^{22,23)}:



Wie aber die papierchromatographische Untersuchung des erhaltenen Produktes ergab, ist das auf diese Weise gewonnene Diamido-thiophosphat stets durch Diamidophosphat verunreinigt. Es ist nun versucht worden, durch Variation der Bedingungen zum reinen Natriumdiamido-thiophosphat zu gelangen. Dabei ergab sich, daß selbst unter mildesten Bedingungen, wie Auflösen von Thiophosphoryltriamid in Natronlauge bei Raumtemperatur und anschließendes Fällen mit Alkohol, ein Natriumdiamido-thiophosphat

entsteht, das eine geringe Menge Diamidophosphat enthält. Die Darstellung eines reinen Natriumdiamido-thiophosphats aus Thiophosphoryltriamid nach (I) ist also nicht möglich.

Außerdem soll noch geprüft werden, ob durch längeres Einwirken von Natronlauge vielleicht auch die zweite Amidogruppe unter Bildung von Dinatrium-monoamido-thiophosphat abgespalten werden kann:



Erwärmt man zu diesem Zweck Thiophosphoryltriamid 9 Std. auf dem Wasserbad mit Natronlauge, so tritt in der Hauptsache nur Reaktion nach Gleichung (I) ein. Das aus dem Thiophosphoryltriamid gebildete Diamido-thiophosphat reagiert erst nach zweitägigem Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von Schwefel zum Diamidophosphat weiter:



Dabei ist die Umsetzung keineswegs quantitativ. Das Papierchromatogramm, das von dieser Lösung angefertigt wurde, zeigt neben einem starken Diamido-thiophosphat- und Diamidophosphat-Fleck noch das Vorhandensein einer geringen Menge Monoamido-thiophosphat, Monoamidophosphat, Thiophosphat und Monophosphat. Monoamido-thiophosphat läßt sich also durch Erwärmen von Thiophosphoryltriamid mit Natronlauge nicht gewinnen.

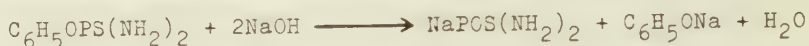
B. Alkalisalze der Diamido-thiophosphorsäure

1.) Darstellung von Natriumdiamido-thiophosphat

Die Darstellung von Natriumdiamido-thiophosphat gelang Koch aus Thiophosphoryltriamid und Natronlauge. Die nähere Untersuchung der Einwirkung von Natronlauge auf $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ zeigte aber, daß es auf diese Weise nicht möglich ist, reines Natriumdiamido-thiophosphat zu erhalten. Außerdem ist das Verfahren etwas umständlich, da Thiophosphoryltriamid nicht einfach hergestellt werden kann. Es wurde deshalb nach einer anderen Methode zur Darstellung von Natriumdiamido-thiophosphat Ausschau gehalten.

Klement und Biberacher³⁾ haben einen einfachen Weg zum Natriumdiamidophosphat durch Verseifen von Diamidophosphorsäurephenylester mit Natronlauge gefunden. Die Anwendung dieser

Reaktion auf den Diamido-thiophosphorsäurephenylester führt hier in analoger Weise zum Natriumdiamido-thiophosphat:



Gibt man die Reagenzien im stöchiometrischen Verhältnis zu und arbeitet man in konz. wässriger Lösung, so kann man bei 0° das Natriumsalz in kristalliner, papierchromatographisch reiner Form in guter Ausbeute aus der Reaktionslösung ausfällen. Die bisherigen Angaben über den Kristallwassergehalt des Natriumdiamido-thiophosphats von Klement und Koch²²⁾ beziehen sich auf Präparate, die bei Raumtemperatur kristallisiert waren. Das Analyseergebnis von Koch deutet ungefähr auf ein Tetrahydrat, auch eine Analyse von Hüttner lieferte ähnliche Werte. Die Kristallisation bei Raumtemperatur ergibt aber kein schönes Produkt, manchmal tritt auch die Ausscheidung eines Öls ein, so daß die Analysen wohl schon von vorneherein mit einiger Ungenauigkeit behaftet sind.

Das neue Darstellungsverfahren für Natriumdiamido-thiophosphat liefert einheitliche Kristalle, die man nach der Filtration leicht mit Alkohol und Äther waschen kann. Nach Vertreibung der Ätherreste liegt dann ein einwandfrei definiertes Natriumdiamido-thiophosphat-Dihydrat vor.

Die Entwässerung von Natriumdiamido-thiophosphat-Dihydrat ist nicht ganz einfach. Koch versuchte das von ihm erhaltene $\text{NaPOS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen im Trockenschrank auf 75° zu entwässern. Dabei wurden lediglich 2 Mol Wasser abgespalten. Eine vollständige Entwässerung gelang ihm nicht, da beim Erhitzen des Salzes im Trockenschrank auf 90° Schwefelabscheidung unter Gelbfärbung der Substanz eintritt. Da die Entwässerung von Natriumdiamido-thiophosphat bei 70° im Vakuum über Phosphorpentoxid gelingt, ist es naheliegend, diese Bedingungen auch auf Natriumdiamido-thiophosphat-Dihydrat zu übertragen. Tatsächlich erhält man auch hierbei im Laufe von 3 - 4 Tagen ein vollkommen wasserfreies Produkt, dessen Schwefelgehalt intakt geblieben ist.

Wässrige Lösungen von Natriumdiamido-thiophosphat geben mit folgenden Ionen keine Niederschläge: Li^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} und Mn^{2+} . mit Ag^+ fällt ein gelber Niederschlag, der rasch in Silbersulfid übergeht; mit Pb^{2+}

bildet sich ein käsiger, weißer Niederschlag, der sich aber nach einigen Minuten zusehends schwärzt (Bleisulfid); mit Hg^{2+} erhält man einen schwach gelben, rasch dunkel werdenden Niederschlag (Quecksilbersulfid) und mit Cu^{2+} einen schmutzigrünen Niederschlag, der allmählich dunkelbraun wird (Kupfersulfid).

2.) Darstellung von Kaliumdiamido-thiophosphat

Natriumdiamidophosphat kristallisiert weitaus besser als Kaliumdiamidophosphat. Analoges gilt für die Diamido-thiophosphate. Das durch Verseifen von Diamido-thiophosphorsäurephenylester mit Kalilauge gewonnene Kaliumsalz kann nur als Öl gewonnen werden, und es gelingt nicht durch Kühlung die Kristallisation herbeizuführen. Das auf diese Weise dargestellte Kaliumsalz der Diamido-thiophosphorsäure ist zwar papierchromatographisch einheitlich, enthält jedoch noch etwas Kalilauge und kann nur schwierig vollkommen wasserfrei gewonnen werden. Erst nach zweiwöchigem Erwärmen auf 70° im Vakuum über Phosphorpentoxid gelangt man zum wasserfreien Salz, das sehr hygroskopisch ist.

3.) Darstellung von Bariumdiamido-thiophosphat

Bariumdiamido-thiophosphat erhält man auf einem etwas umständlichen Weg über eine wässrige Lösung von Natriumdiamido-thiophosphat, der eine alkoholische Bariumjodidlösung zugesetzt wird. Durch Alkoholzugabe läßt sich das Bariumdiamido-thiophosphat ausfällen²³⁾.

Einfacher ist es, den Diamido-thiophosphorsäurephenylester mit Bariumhydroxid zu verseifen. Aus der Verseifungslösung fällt man das überschüssige Bariumhydroxid mit CO_2 als Carbonat. Nach dem Filtrieren wird das Bariumdiamido-thiophosphat mit Alkohol als Dihydrat $\text{Ba}(\text{POS}(\text{NH}_2)_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abgeschieden.

4.) Das Verhalten von Natriumdiamido-thiophosphat

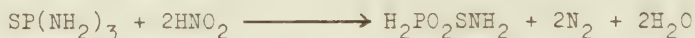
a) gegenüber feuchter Luft

Die große Hydrolysebeständigkeit von Diamido-thiophosphatan feuchter Luft, wie die vorangehenden Versuche mit Thiophosphoryltriamid ergaben, wird an reinem Natriumdiamido-thio-

phosphat geprüft. Natriumdiamido-thiophosphat-Dihydrat setzt man in der beim Thiophosphoryltriamid geschilderten Weise feuchter Luft aus. Selbst nach 41 Tagen ist keine wesentliche Hydrolyse eingetreten, was die oben ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß das Diamido-thiophosphat eine recht hydrolysebeständige Verbindung sei. Die sehr geringe Ausbeute an schwerlöslichen Bariumsalzen beim Stehen eines Gemisches von Thiophosphoryltriamid und Bariumnitrat an feuchter Luft findet so ihre Erklärung, da das in der Hauptsache entstehende Diamido-thiophosphat ein wasserlösliches Bariumsalz bildet.

b) gegenüber salpetriger Säure¹²⁾

Beim Umsatz von Thiophosphoryltriamid oder Diamido-thiophosphat mit salpetriger Säure müßte man Monoamido-thiophosphat darstellen können:

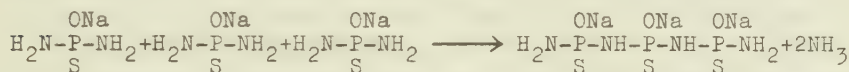


Wegen der großen Säureempfindlichkeit der Verbindungen kann hier keine stärkere Säure als Essigsäure verwendet werden, um die salpetrige Säure aus ihrem Salz in Freiheit zu setzen. Thiophosphoryltriamid wird in verdünnter, essigsaurer Lösung 1 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Hierauf wird mit Ammoniak neutralisiert. Das Papierchromatogramm zeigt neben unverändertem Thiophosphoryltriamid hauptsächlich Diamido-thiophosphat. Natriumdiamido-thiophosphat ist in verdünnter Essigsäure für 1 Std. bei Raumtemperatur beständig. Für den Umsatz mit salpetriger Säure wird daher von diesem ausgegangen.

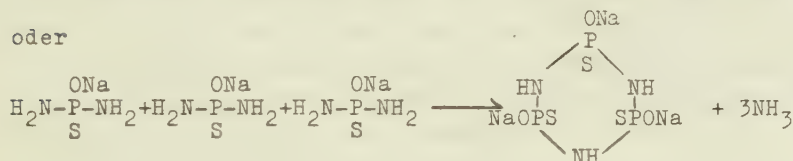
339 mg $\text{NaPOS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml wasser gelöst und mit der stöchiometrischen Menge verdünnter Essigsäure versetzt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung der stöchiometrischen Menge Natriumnitrit in wasser langsam zugetropft. Nachdem noch 15 min gerührt wurde, neutralisiert man mit Ammoniak. Das Papierchromatogramm zeigt zwei starke Flecke von unverändertem Diamido-thiophosphat und Diamidophosphat; außerdem sind noch erkennbar Monoamido-thiophosphat, Monophosphat und Monothiophosphat.

c) bei höheren Temperaturen im Vakuum

Bei der Betrachtung des thermischen Verhaltens von Natriumdiamidophosphat in Teil A der vorliegenden Arbeit haben wir gesehen, daß dieses Salz im Vakuum bei erhöhter Temperatur erwartungsgemäß unter intermolekularer Abspaltung von Ammoniak kettenförmige Amido-imido-oligophosphate bildet. Es ist nun von Interesse, das thermische Verhalten des Thioanalogons, des Natriumdiamido-thiophosphats, zu untersuchen, ob es etwa in ähnlicher Weise reagiert. Tatsächlich findet die Reaktion wieder unter intermolekularem Austritt von Ammoniak statt, was zur Bildung höher molekularer Kondensationsprodukte führt. Zwei grundsätzlich verschiedenartige Endstoffe können erwartet werden, nämlich kettenförmige und ringförmige, z.B.:



oder



Ob auch Ringkondensation unter Bildung von Metathio-phosphimaten eintritt, ist unwahrscheinlich. Dagegen spricht einmal die Kondensation des Sauerstoffanalogons Natriumdiamido-phosphats, das nur kettenförmige Produkte liefert und zum anderen der Befund, daß die Wanderungsweite der einzelnen Flecke, welche die papierchromatographische Untersuchung von kondensiertem Natriumdiamido-thiophosphat ergibt, eine logarithmische Abhängigkeit zeigt, wie sie für eine homologe Reihe von kettenförmigen Stoffen erwartet wird. Darauf wird später noch näher eingegangen. Ein sicherer Beweis kann allerdings nicht erbracht werden, weil es bis jetzt noch nicht geglückt ist, Metathio-phosphimate herzustellen, die für eine papierchromatographische Beweisführung als Vergleichsstoffe notwendig wären.

Für die thermischen Untersuchungen ist natürlich absolute Wasserfreiheit des Natriumdiamido-thiophosphats unbedingt erforderlich. Man verwendet hierzu die nämliche Apparatur,

wie sie für die Herstellung des Schäumungsproduktes benutzt wurde (s.S.36), wodurch der Ausschluß von Feuchtigkeit gewährleistet ist.

Die Reaktion bei 145°C

Erhitzt man wasserfreies Natriumdiamido-thiophosphat allmählich im Ölpumpenvakuum, so tritt bei 130° eine ziemlich starke Ammoniakentwicklung auf. Die Temperatur wird dann 6 Std. auf 145° gehalten. Am Natriumdiamido-thiophosphat ist äußerlich keine Veränderung erkennbar, während Natriumdiamidophosphat bei der Ammoniakabspaltung "aufschäumt". Die Ammoniakentwicklung setzt bei einer um 30° tiefer liegenden Temperatur ein als beim Natriumdiamidophosphat. Das entstandene Produkt ist gut wasserlöslich. Die Substanz gibt auch nach zweimaligem Umfällen aus Wasser mit Alkohol, wobei ein Öl ausfällt, das im Vakuumexsiccator über CaCl_2 erstarrt, auf dem Papierchromatogramm keinen einheitlichen Fleck, sondern einen Schweif, der sich vom Diamido-thiophosphat-Fleck an abwärts erstreckt. Beim Umfällen tritt außerdem beträchtliche Schwefelwasserstoffentwicklung ein.

Nur eine frisch angemachte wässrige Lösung ergibt auf dem Papierchromatogramm mehrere gut getrennte Flecke. Der stärkste rührt vom Natriumdiamido-thiophosphat her, das also noch deutlich vorhanden ist. In entgegen der Laufrichtung abnehmender Intensität folgen noch 5 Flecke. Die beiden am wenigsten weit gewanderten sind nicht mehr gut getrennt. Nach etwa 6 - 7 Std. riecht die wässrige Lösung des auf 145° erhitzten Natriumdiamido-thiophosphats deutlich nach Schwefelwasserstoff. Untersucht man jetzt die Lösung papierchromatographisch, so findet man auf dem Papier nur mehr einen Schweif, wie er auch vom umgefällten Produkt erhalten wird.

Erhitzt man Natriumdiamido-thiophosphat 1 Woche lang auf 145° im Ölpumpenvakuum (6-std. Erhitzen auf 160° liefert analytisch dasselbe Produkt), so ist die Ausgangssubstanz (Natriumdiamido-thiophosphat) praktisch verschwunden, wie sich aus Abb. 4 entnehmen läßt, die das Chromatogramm dieses Produktes zeigt. Auf Bahn I sind die Testsubstanzen, auf Bahn II das erhitzte Natriumdiamido-thiophosphat aufgetragen. Ansonsten treten

die gleichen Flecke auf, wie bei dem Produkt, das 6 Std. auf 145° erhitzt wurde. Die höheren Homologen, das Pentamere (Pe) und Hexamere (He), sind nicht mehr gut getrennt. Von ihnen aus erstreckt sich ein Schweif bis zum Startpunkt.

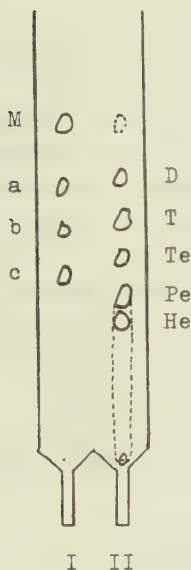


Abb. 4: Chromatogramm des auf 145° erhitzten Natriumdiamido-thiophosphats
Wanderungszeit 16 Std.

Absteigende Methode.

Bahn I: Testsubstanzen

M = Diamidothiophosphat

a = Monoamidothiophosphat

b = Monophosphat

c = Monothiophosphat

Bahn II: Auf 145° erhitztes Natrium-diamido-thiophosphat

D = Dimeres

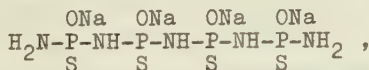
T = Trimeres

Te = Tetrameres

Pe = Pentameres

He = Hexameres.

Die Analyse des Produktes ergibt das Atomverhältnis P : S : N = 4 : 4,08 : 5,12. Man sieht, daß wohl Ammoniak, aber kein Schwefel abgespalten ist. Die Analyse deutet etwa auf Diamido-triimido-tetrathio-tetraphosphat der Struktur hin:



ganz analog dem Befund bei der thermischen Kondensation von Diamidophosphat³⁾.

Die papierchromatographische Untersuchung zeigt aber, daß keine einheitliche Verbindung vorliegt, sondern daß eine Reihe kondensierter Amido-imido-thiophosphate entstanden ist.

Wegen des Fehlens von Vergleichssubstanzen gibt es keine Möglichkeit, die einzelnen Flecke des Papierchromatogramms mit Sicherheit bestimmten Verbindungen zuzuordnen. Bei der papierchromatographischen Untersuchung von homologen Reihen sind in der Phosphorchemie bereits zwei unserem Problem analoge Fälle bekannt geworden. Grunze und Thilo⁽⁶⁾ haben gezeigt, daß die kondensierten Phosphate Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$... $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ sich bei der Wanderung auf Chromatographiepapier so verhalten, daß eine exponentielle Beziehung zwischen P_K -Wert und Zahl der P-Atome im Molekül besteht. Der zweite Fall betrifft die homologe Reihe der kondensierten Amido-imido-phosphate der allgemeinen Formel $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{2n}(\text{NH})_{n-1}(\text{NH}_2)_2$, bei denen Biberacher⁽⁷⁾ die analoge exponentielle Beziehung zwischen P_K -Wert und Zahl der P-Atome feststellen konnte.

Schon bei oberflächlicher Betrachtung eines Papierchromatogramms (s. Abb. 4 S. 59), das von dem auf 145° erhitzten Natriumdiamido-thiophosphat angefertigt ist, fällt auf, daß die Wanderungsweiten der einzelnen Flecke offenbar auch exponentiell abfallen. Diese Beobachtung wird bestätigt, wenn man die einzelnen Flecke vermisst und die P_K -Werte errechnet. Unter P_K -Wert versteht man den Quotienten:

$$\frac{\text{von der Verbindung zurückgelegter Weg} \times 100}{\text{vom Monomeren zurückgelegter Weg}}$$

Das Monomere ist in unserem Fall Diamido-thiophosphat. Wenn man nun den Flecken des Chromatogramms die einzelnen Glieder der homologen Reihe $\text{NaPOS}(\text{NH}_2)_2$ (M), $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ (D), $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_3\text{S}_3(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$ (T), $\text{Na}_4\text{P}_4\text{S}_4(\text{NH})_3(\text{NH}_2)_2$ (Te) usw. zuordnet und die Logarithmen der P_K -Werte gegen die Zahl der P-Atome im Molekül n graphisch aufträgt, so erhält man eine Gerade (s. Abb. 5 S. 61).

Die Wanderungsweite der Produkte aus der thermischen Reaktion $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_n\text{S}_n(\text{NH})_{n-1}(\text{NH}_2)_2$, sowie P_K -Werte und deren Logarithmen finden sich in Tabelle 15, S. 61. Mehr als 6 Flecke lassen sich in dem Chromatogramm des bei der thermischen Reaktion des Natriumdiamido-thiophosphats entstehenden Produktes nicht deutlich unterscheiden.

Tabelle 15.

n	1	2	3	4	5	6
Wanderungsweite in cm	25,5	20,9	17,5	14,2	12,1	10,0
P_k	100	82,1	68,6	55,7	47,2	39,3
$\log P_k$	2,00	1,91	1,84	1,75	1,67	1,59

In Abb. 5 sind die Logarithmen der P_k -Werte gegen die Zahlen n der P-Atome im Molekül aufgetragen. Die resultierende Gerade gehorcht der Gleichung $\log P_k = -an + b$. Die für das Laufmittel charakteristischen Konstanten haben die Werte $a = 0,085$ und $b = 2,085$, wie sich aus der graphischen Darstellung entnehmen läßt.

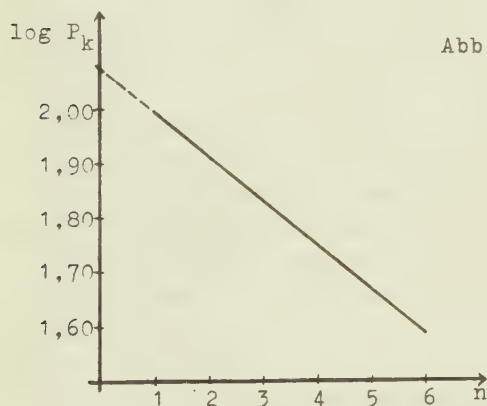


Abb. 5: Graphische Darstellung
der Gleichung

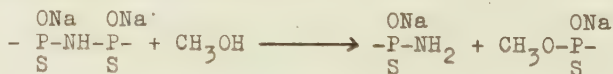
$$\log P_k = -0,085n + 2,085$$

Da das beim Erhitzen von Natriumdiamido-thiophosphat auf 145° entstandene Produkt eine gewisse Löslichkeit in Methanol zeigt, wurde versucht, durch Extrahieren im Soxhlet-Apparat mit abs. Methanol eine Trennung wenigstens der höher- von den niederkondensierten Verbindungen durchzuführen.

Methanolischer Auszug

Der etwas trübe methanolische Auszug gibt auf dem Papierchromatogramm (s. Abb. 6 Bahn I S. 63) neben dem Diamido-thiophosphatfleck (M) und wohl einem dem Dimeren (D) zuzuordnenden Fleck noch schwach Trimeres (T). Außerdem treten drei Flecke (x, y, z) auf, die sogar das Thiophosphoryltriamid, die am weitest wandernde Amido-phosphorverbindung, in der Wanderungsweite übertreffen. Sie sind ebenfalls vorhanden, wenn das Chromatogramm mit einem silbernitrat haltigen Sprühreagenz²⁵⁾ entwickelt wird, das auf P-S-Verbindungen anspricht. Die drei oberen Flecke, die nur in methanolischer Lösung auftreten, können entweder Methylester von (Amido)-thiophosphorsäuren oder (Amido)-thiophosphorverbindungen mit niederwertigem Phosphor sein, die zwar bis jetzt nicht bekannt, aber durchaus eine größere Wanderungsweite als Thiophosphoryltriamid haben könnten. Phosphorsäureester weisen nach unseren Erfahrungen eine große Wanderungsweite auf, teilweise laufen sie sogar mit der Lösungsmittelfront.

Löst man das auf 145° erhitzte Natriumdiamido-thiophosphat in Wasser, so treten die drei erwähnten Flecke (x, y, z) auf dem Papierchromatogramm nicht auf. Man muß deshalb annehmen, wenn tatsächlich Verbindungen mit niederwertigem Phosphor vorliegen, daß diese in wässrigem Medium nicht beständig sind. Da aber die Flecke x, y, z auch vorhanden sind, wenn man den methanolischen Auszug mit Wasser verdünnt, ist diese Möglichkeit zu verwerfen, weil sich die niederwertigen Phosphorverbindungen in diesem Fall zersetzen müßten. Vermutlich haben sich beim Einwirken von Methanol unter Alkoholyse des vorliegenden Amido-imido-phosphatgemisches Methylester von (Amido)-thiophosphorsäuren gebildet:



Mit Äther läßt sich aus dem methanolischen Auszug ein weißer, flockiger Niederschlag fällen, der auf dem Papierchromatogramm in der Hauptsache zwei Flecke ergibt: Diamido-thiophosphat und einen Fleck, der wohl dem Dimeren (Diamido-imido-

-dithiodiphosphat) zuzuordnen ist. Mit Silbernitrat entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der aber bald eine schwarze Färbung annimmt (Silbersulfid).

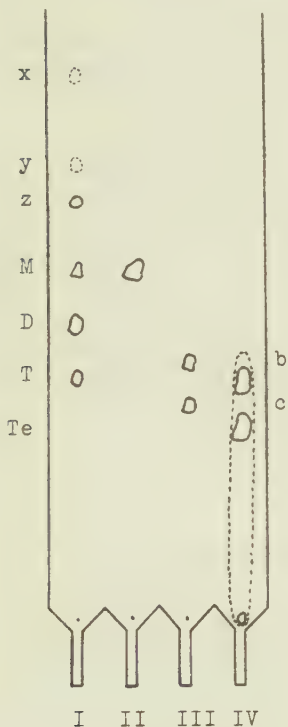


Abb. 6: Chromatogramm des in Methanol löslichen und unlöslichen Teiles des auf 145° erhitzten Natrium-diamido-thiophosphats

Wanderungszeit 16 Std.

Absteigende Methode.

Bahn I: Methanolischer Auszug
M = Diamidothiophosphat
D = Dimeres
T = Trimeres
Te = Tetrameres

Bahn II: Testsubstanz
M = Diamidothiophosphat

Bahn III: Testsubstanzen
b = Monophosphat
c = Monothiophosphat

Bahn IV: Methanolunlöslicher Rückstand

Methanolunlöslicher Rückstand

Die Analyse des bei der Extraktion mit Methanol nicht gelösten, leicht wasserlöslichen Teiles, ergibt folgende Werte:

Stickstoffbestimmung:

39,7 mg verbrauchen 3,14 ml 0,1 n HCl: 11,09 % N
=====

Phosphorbestimmung:

58,5 mg ergeben 914,6 mg Ammonium-molybdophosphat: 22,42 % P
=====

Schwefelbestimmung:

82,4 mg ergeben 109,4 mg BaSO₄: 18,23 % S
=====

Atomverhältnis: P : N : S = 1 : 1,09 : 0,79 = 10 : 10,9 : 7,9.

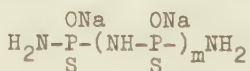
Durch Alkoholyse wurde wohl ein Teil des Schwefels entfernt; denn vor der Extraktion mit Methanol betrug das Verhältnis P : S noch 1 : 1. Auf dem Papierchromatogramm, das vom Rückstand angefertigt wurde (vgl. Abb. 6 Bahn IV S. 63), zeigen sich zwei Flecke und ein vom Startpunkt ausgehender Schweif. Eine geringe Menge ist am Startpunkt verblieben.

Mit Kupferionen ergibt die wässrige Lösung des Rückstandes einen gelbgrünen, flockigen Niederschlag. Auf dem Papierchromatogramm treten nach dem Umsatz des Kupfersalzes mit Na_2S zwei Flecke auf, die mit den beiden oberen des Rückstandes übereinstimmen. Der voluminöse, weiße Niederschlag, der sich auf Zusatz von Bariumionen bildet, zeigt einen Fleck und einen schwachen Schweif, wie er dem unteren Teil des Papierchromatogramms des Rückstandes entspricht. Das Bariumsalz zeigt noch einen Stickstoffgehalt von 5,37 %.

Die thermische Reaktion bei 250°

Beim Studium des thermischen Verhaltens von Natriumdiamido-thiophosphat haben wir im vorigen Abschnitt gesehen, daß bei 145° eine komplizierte Reaktion stattfindet. Es interessierte nun die Frage, wie der thermische Abbau des Natriumdiamido-thiophosphats bei höheren Temperaturen verläuft. Nachdem bei 145° schon kein einheitliches Produkt entsteht, ist aus dem Fortgang der intermolekularen Kondensation erst recht kein einheitlicher Stoff zu erwarten.

Bei höherer Erhitzung verliert das Produkt noch mehr Ammoniak, und die durchschnittliche Kettenlänge der entstehenden Stoffe wird rasch größer. Für diese kann man die Strukturformel



erwarten, in der $m = n - 1$ ist, wobei n die Gesamtzahl der P-Atome im Molekül angibt. Wenn man bedenkt, daß beim Austritt von Ammoniak nicht ausschließlich Imido-, sondern auch Nitridogruppen gebildet werden können, dann besteht allerdings die Möglichkeit, daß noch kompliziertere Produkte entstehen, als

obige Formel es ausdrückt.

Erhitzt man das Produkt aus der thermischen Reaktion von 145° im Hochvakuum 24 Std. bei 250° , so ist die Gasentwicklung nahezu vollständig abgeklungen. Das rein weiße Ausgangsprodukt wird dabei schwach bräunlich. In Wasser löst es sich allmählich bei längerem Stehen, wobei allerdings bald Schwefelwasserstoffabspaltung eintritt. Vom Natrium-diamido-thiophosphat ist, wie das Papierchromatogramm ergibt, nichts mehr vorhanden. Die Flecke des Dimeren und Trimeren und noch einiger höherer Oligomeren treten neben einem schwachen Schwefel auf, der sich bis über den Startpunkt hinaus erstreckt. Der größte Teil der erhitzten Substanz ist auf dem Startpunkt verblieben bzw. gegen die Laufrichtung gewandert, wobei besonders die letzte Erscheinung charakteristisch für Hochpolymere ist. Die Analyse ergibt folgendes Atomverhältnis: $P : N : S = 1 : 0,71 : 1,02$. Es ist ein hochpolymeres Produkt entstanden, in welchem wohl nicht mehr alle Imidobrücken intakt sind. Es wird aber bei 250° noch kein Schwefel abgespalten.

Die thermische Reaktion bei 350°

Beim Erhitzen in der Vakuumapparatur auf 350° schmilzt die bereits auf 250° erhitzte Substanz und nimmt eine dunkle Färbung an. In Wasser löst sie sich nur noch zu einem geringen Teil unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff. Auf dem Papierchromatogramm tritt neben einem schwachen Monophosphatfleck ein solcher von Mono-thiophosphat PO_3S^{3-} auf. Es handelt sich hierbei zweifelsfrei um Hydrolyseprodukte. Vom Mono-thiophosphatfleck ausgehend erstreckt sich abwärts ein Schwefel bis zum Startpunkt, auf dem die Hauptmenge der Substanz verblieben ist. Die Analyse ergibt das Atomverhältnis $P : N : S = 1 : 0,45 : 0,94$. Der Stickstoffgehalt ist noch weiter zurückgegangen. Auch eine geringe Abspaltung von Schwefel macht sich bemerkbar.

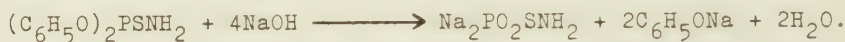
Amido-imido-thiophosphate sind, wie aus den Untersuchungen folgt, im Vergleich zu den Amido-imido-phosphaten beträchtlich hydrolyseempfindlich. Vor allem die P-S-Bindung wird mit zunehmender Kettenlänge immer labiler. Eine wässrige Lösung von Natriumdiamido-thiophosphat, das auf 145° erhitzt wurde,

entwickelt in wässriger Lösung erst nach einigen Stunden Schwefelwasserstoff, während ein höherpolymeres Produkt, das z.B. beim Erhitzen von Natriumdiamido-thiophosphat auf 250° entsteht, beim Auflösen in Wasser augenblicklich Schwefelwasserstoff abspaltet.

C. Natrium-monoamido-thiophosphat

1.) Darstellung

Dinatrium-monoamido-thiophosphat wurde zum erstenmal von Knollmüller²⁶⁾ dargestellt, indem er Monoamido-thiophosphorsäure-diphenylester verseifte:



Das entstandene Natriumsalz wird mit Äthanol unter Eis-Kochsalz-Kühlung gefällt.

Die Knollmüllersche Vorschrift liefert Kristalle, die bei Raumtemperatur schmelzen, was er nicht erwähnt hat. Die papierchromatographische Untersuchung zeigt, daß das nach dieser Vorschrift gewonnene Salz nicht einheitlich ist. Es ergeben sich zwei Flecke. Der weiter gewanderte, stärkere, rührt vom Monoamido-thiophosphat, der zweite, schwächere vom Monothiophosphat her. Kocht man den Ester 10 Std. mit Natronlauge statt 5 min (nach 26), so erhält man ebenfalls kein einheitliches Produkt. Der Gehalt an Monothiophosphat nimmt sogar zu. Erhitzt man andererseits weniger als 5 min, so bleibt noch mehr Ester, der in Wasser unlöslich ist, unverseift zurück, als es bereits beim Arbeiten nach Knollmüller der Fall ist. Außerdem färbt sich die Lösung beim Verseifen dunkel, wodurch auch der erhaltene Niederschlag schwach gefärbt ist und Knollmüller deswegen zum Umfällen Tierkohle zusetzte. Die schlechte Verseifbarkeit des Esters ist auf seine Unlöslichkeit im wässrigen Medium zurückzuführen.

Es wurde deshalb die Verseifung in methanolischer Natronlauge vorgenommen, wobei 15 min gekocht wurde. Die Lösung färbt sich dabei nicht dunkel; auch geht der Ester nahezu vollständig in Lösung. Durch die Gegenwart des Methanols in der Verseifungslösung ist beim Kochen unter Rückfluß die Temperatur nicht mehr so hoch wie vorher. Dadurch ist das erhaltene Natrium-

monoamido-thiophosphat rein und frei von Monothiophosphat. Das Salz fällt mit Äthanol rein weiß aus, und Aktivkohle ist zum Umfällen nicht mehr notwendig.

Eine stufenweise Verseifung des Monoamido-thiophosphorsäure-diphenylesters, wobei man das Natriumsalz der Phenoxy-amido-thiophosphorsäure $\text{NaPOSNH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ erhielte, hält Knollmüller nicht für möglich. Jedoch zeigt die papierchromatographische Untersuchung der äthanolischen Lösung, aus der das Natrium-monoamido-thiophosphat ausgefällt wurde, zwei Flecke. Der am weitest gewanderte schwache Fleck rührt vom nicht verseiften Diester her, während der zweite starke dem halbverseiften Ester zuzuordnen ist. Beide Verbindungen haben eine größere Wanderungsweite als Thiophosphoryltriamid, wie es bei Estern zu erwarten ist. Ein beträchtlicher Teil des Diphenylesters wird demnach nur halb verseift, wodurch die Ausbeute an Natrium-monoamido-thiophosphat kaum 50 % erreicht. Die Isolierung des Natrium-monoamido-thiophosphorsäurephenylesters ist etwas umständlich, da das Estersalz sowohl in Alkohol als auch in Wasser gut löslich ist. Die Verbindung ist schon von Ephraim²⁷⁾ beschrieben worden.

Das unter Eis-Kochsalz-Kühlung gefällte Natrium-monoamido-thiophosphat kristallisiert mit 12 Molekülen Kristallwasser. Bei 18°C schmilzt das Dodekahydrat, und es verwittert an der Luft zum Hexahydrat. Fällt man das Natrium-monoamido-thiophosphat bei Raumtemperatur mit Äthanol aus der wässrigen Lösung, so gelangt man direkt zum Hexahydrat. Knollmüller beschrieb lediglich das wasserfreie Salz, das er aus dem wasserhaltigen durch zweitägiges Trocknen über CaCl_2 und schließlich nochmaliges zweitägiges Trocknen bei 60° über Phosphorpentoxid im Vakuum erhalten hat.

Die in dieser Arbeit zum ersten Male dargestellten Hydrate des neutralen Monoamido-thiophosphats sind weiße, kristallisierte Stoffe, die man im geschlossenen Gefäß beliebig lange aufbewahren kann. In Wasser sind sie sehr leicht löslich und zeigen dabei ziemlich starke alkalische Reaktion infolge Hydrolyse.

2.) Das Verhalten bei höheren Temperaturen im Vakuum

Für das Studium des thermischen Verhaltens von Mono-amido-thiophosphaten im Hochvakuum ist das Natriumsalz $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{SNH}_2$ besonders gut geeignet. Es ist verhältnismäßig leicht darzustellen, und seine Abbauprodukte sind in Wasser leicht löslich. Zwar ist die restlose Entfernung von Kristallwasser aus Dinatrium-monoamido-thiophosphat etwas umständlich, doch ist sie für den einheitlichen Verlauf der angestrebten Reaktion unbedingt erforderlich.

Wenn man Natrium-monoamido-thiophosphat im Vakuum erhitzt, so ist zunächst folgende Reaktion zu erwarten:



Diese Reaktion ist durchführbar, und es entsteht hierbei ein Salz der Imido-dithio-diphosphorsäure mit dem Anion



dadurch unterscheidet, daß zwei Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind. Salze der Imido-dithio-diphosphorsäure sind in der Literatur nicht erwähnt. Wie bereits früher betont wurde, ist die An- oder Abwesenheit von Kristallwasser im Natrium-monoamido-thiophosphat von entscheidender Bedeutung. Bei Gegenwart von Wasser entstehen statt der Imidobrücken Sauerstoffbrücken, ähnlich wie bei der Darstellung von Natrium-imido-diphosphat aus Natrium-monoamidophosphat²⁾.

Für den thermischen Abbau des wasserfreien Natrium-monoamido-thiophosphats wird die nämliche Apparatur verwendet, die auch zur Untersuchung des Verhaltens des Natrium-diamido-thiophosphats bei höherer Temperatur diente (s.S.36). Die Ammoniakentwicklung ist bei Temperaturen unterhalb 200° nur schwach. Erst bei 230° setzt eine merkliche Ammoniakabspaltung ein. Wasserfreies Natrium-monoamido-thiophosphat wurde in der Vakuumapparatur 24 Std. auf 250° erhitzt. Die Gasentwicklung war nach etwa 5 Std. beendet. Das Papierchromatogramm (s.Abb.7 Bahn I S.69) zeigt, daß vollständiger Umsatz eingetreten ist, d.h. von der Ausgangssubstanz ist nichts mehr vorhanden. Weiterhin läßt sich ein starker Fleck erkennen. Der hellblaue Fleck

(leuchtend blaue Flecke sind für Diphosphate charakteristisch), der in der Wanderungsweite ungefähr mit dem Diphosphat übereinstimmt (s. Abb. 7, Bahn II), enthält Schwefel, wie sich beim Besprühen des Papierchromatogramms mit Silbernitratlösung zeigt. Nach oben und unten hat der Fleck außerdem noch einen schwachen Schweif. Dieser kommt durch Hydrolyse des Produktes zustande. Ein sehr geringer Anteil der Substanz ist auf dem Startpunkt verblieben.

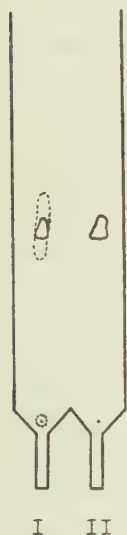


Abb. 7: Chromatogramm des auf 250° erhitzten Natriummonoamidothiophosphats
Wanderungszeit 16 Std.
Absteigende Methode.
Bahn I: Auf 250° erhitztes Natriummonoamidothiophosphat
Bahn II: Diphosphat.

Von dem bei der thermischen Reaktion von Natriummonoamido-thiophosphat zu erwartenden Imido-dithio-diphosphat ist anzunehmen, daß es in der Wanderungsweite ungefähr dem Diphosphat entspricht. Auch Imido-diphosphat zeigt die gleiche Wanderungsweite wie dieses⁷⁾, wenn das Papierchromatogramm mit dem ammoniakalischen Laufmittel nach Ebel²⁸⁾ angefertigt wird, welches hier bei diesen Untersuchungen verwendet wurde. Da aber der etwa dem Diphosphat in der Wanderungsweite entsprechende Fleck Schwefel enthält, darf man wohl annehmen, daß das erwartete Imido-dithio-diphosphat vorliegt, wenn auch nicht in reiner Form. Das bei der thermischen Reaktion von Natriummono-

amido-phosphat entstehende Imido-diphosphat ist ebenfalls nicht sauber. Es muß noch durch fraktionierte Fällung gereinigt werden. Diese Methode läßt sich aber wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit der P-S-Bindung in diesem Fall nicht anwenden. Man muß sich also hier mit der Feststellung begnügen, daß Natrium-imido-dithio-diphosphat durchaus existent ist, aber vorläufig nicht in reiner Form erhalten werden kann. Auch das bei der Analyse gefundene Atomverhältnis $P : N : S = 2 : 0,76 : 1,96$ statt $2 : 1 : 2$ spricht für diese Verbindung.

Es ist ohne weiteres einzusehen, daß die Ammoniakabspaltung aus Natrium-monoamido-thiophosphat im Sinne einer Bildung von Imido-dithio-diphosphat nicht erschöpfend ist, sondern daß noch eine andere Reaktion mit prozentual höherer Entwicklung von Ammoniak denkbar ist, nämlich



Hierbei werden auf 3 Mole Natrium-monoamido-thiophosphat zwei Mole Ammoniak abgegeben, während bei der Imido-dithio-diphosphatreaktion nur ein Mol auf zwei Mole Ausgangssubstanz entwickelt wird. Die teilweise Bildung von Natriumnitrido-trithio-triphosphat $\text{N}(\text{PO}_2\text{SNa})_3$ in Analogie zur Bildung von Nitrido-triphosphat aus Natrium-monoamidophosphat dürfte die Ursache dafür sein, daß weniger als 0,5 Atome N auf 1 Atom P gefunden werden. Eine frisch bereitete wässrige Lösung von Imido-dithio-diphosphat gibt mit Bariumionen einen weißen, flockigen, mit Kupferionen einen bräunlichen und mit Bleiionen einen gelben Niederschlag.

D. Versuche zur Herstellung der freien Amido-thiophosphorsäuren

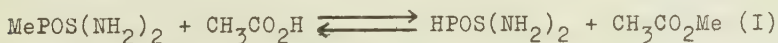
Von den drei möglichen Amidoderivaten der Monothio-phosphorsäure ist nur Thiophosphoryltri amid $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ ^{1,22)} in reiner Form dargestellt worden, während die freien Säuren $\text{H}_2\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)$ und $\text{HPOS}(\text{NH}_2)_2$ unbekannt sind. Gladstone und Holmes ²⁹⁾ haben durch Schütteln von Thiophosphorylchlorid PSCl_3 mit mäßig verdünntem, wässrigem Ammoniak eine saure Lösung erhalten, welche Ammoniumchlorid und die Monoamido-thiophosphorsäure $\text{H}_2\text{PO}_2\text{SNH}_2$ enthält und aus welcher nach dem Neutralisieren mit Natronlauge durch Cadmium- oder Bleisalze die entsprechenden Monoamido-thiophosphate gefällt werden. Nach den gleichen Ver-

fassern bildet sich Diamido-monothiophosphorsäure $\text{HPOS}(\text{NH}_2)_2$ neben Ammoniumchlorid bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Thiophosphoryltri amid und Auflösen der zusammengebackenen, weißen Masse in Wasser.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Amido-thiophosphorsäuren und ihre Salze können unmöglich rein sein, da sich bei beiden Methoden die drei möglichen Amido-thiophosphorsäuren nebeneinander bilden. Außerdem sind die Amido-thiophosphorverbindungen in saurem Medium äußerst unbeständig und zersetzen sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung bzw. Schwefelausscheidung und Abspaltung der Amidogruppen. Es ist also mit Sicherheit anzunehmen, daß die Autoren weder Amido-thiophosphorsäuren, noch deren Salze in Händen hatten.

Nach Ephraim³⁰⁾ erfolgt die Darstellung der freien Diamido-monothiophosphorsäure über den Diamido-thiophosphorsäurephenylester $\text{PS}(\text{NH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_5$. Dieser wird mit festem Kaliumhydroxid und wenig Wasser verseift. Beim Versetzen der Verseifungslösung mit Essigsäure und Alkohol bildet sich ein Öl. Beim Abhebern zersetzt sich dasselbe langsam unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Nach den im Verlauf dieser Untersuchungen gemachten Erfahrungen handelte es sich bei dem öligen Produkt um das Kaliumsalz der Diamido-thiophosphorsäure. Die freie Säure läßt sich nämlich nicht aus ihren Alkalisalzen mit Essigsäure in Freiheit setzen und mit Äthanol fällen.

Schließlich beschrieb noch Koch¹⁾ die Darstellung der freien Diamido-thiophosphorsäure. Er glaubte sie erhalten zu haben, indem er ihr Natriumsalz in wässriger Lösung mit Essigsäure versetzte und mit Alkohol die in Freiheit gesetzte Säure fällte. Dabei scheiden sich Kristalle ab, die er für das Dihydrat der Diamido-thiophosphorsäure hielt. Hüttner²³⁾ konnte jedoch zeigen, daß dabei in Wirklichkeit das Natriumsalz der Diamido-thiophosphorsäure mit zwei Molekülen Kristallwasser anfällt, ähnlich wie beim Darstellungsverfahren nach Ephraim nur das Kaliumsalz entsteht. Nach der Gleichung (Me = Alkalimetall)

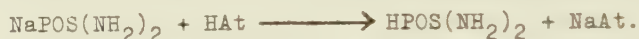


läßt sich demnach Diamido-thiophosphorsäure nicht herstellen, während das Sauerstoffanalogon, die Diamido-phosphorsäure, auf diese Weise leicht zugänglich ist²⁴⁾. Die Ursache dafür liegt

darin, daß von den vier Gleichgewichtspartnern in Gleichung (I) das Alkalisalz der Diamido-thiophosphorsäure am schwersten löslich in Alkohol ist und daher nur dieses beim Äthanolzusatz ausfällt.

1.) Diamido-thiophosphorsäure

Eine allgemein anwendbare Methode zur Herstellung einer Säure aus ihrem Salz ist der Umsatz desselben mit einem Kationenaustauscher in der H-Form, wobei nach folgender Gleichung die freie Säure entsteht (At = Ionenaustauscher):



Läßt man eine Lösung von Natriumdiamido-thiophosphat langsam durch eine Austauschersäule fließen, die den stark saueren Kationenaustauscher Dowex 50 in der H-Form enthält, so gewinnt man einen Durchlauf, der erwartungsgemäß sauer reagiert. Ein Teil davon wurde sofort mit Ammoniak neutralisiert und papierchromatographisch untersucht. Auf dem Chromatogramm treten mehrere Flecke auf: Diamido-thiophosphat, Diamidophosphat, Monoamido-thiophosphat, Monophosphat und Mono-thiophosphat. Die primär gebildete Diamido-thiophosphorsäure hat sich also zu einem beträchtlichen Teil zersetzt.

Deshalb wurde derselbe Versuch mit dem schwächer saueren Kationenaustauscher Lewatit KSN wiederholt. Aber auch hier zeigt der sofort papierchromatographisch untersuchte Durchlauf eine Anzahl Flecke. Mit Lewatit KSN kann man z.B. die freie Imido-diphosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}$ aus ihrem Natriumsalz darstellen, während mit Dowex 50 Zersetzung eintritt²⁾. Verrührt man eine wässrige Lösung von Natriumdiamido-thiophosphat 15 min mit Lewatit KSN unter Eis-Kochsalzkühlung, so ergibt das Papierchromatogramm der saueren Lösung nur mehr zwei Flecke: Diamido-thiophosphat neben etwas Monoamido-thiophosphat. Die Hydrolyse der in Freiheit gesetzten Säure ist nicht mehr so weit fortgeschritten wie oben.

Schließlich wurde eine Natriumdiamido-thiophosphat-Lösung durch eine Säule filtriert, die den sehr schwach saueren Kationenaustauscher Amberlite IRC50 in der H-Form enthielt. Der saure Durchlauf ergibt auf dem Papierchromatogramm einen starken

Diamido- und einen schwachen Monoamido-thiophosphatfleck. Beim Verrühren mit Amberlite IRC50 unter Eis-Kochsalzkühlung zeigt das Papierchromatogramm der erhaltenen Lösung nur mehr den Diamido-thiophosphatfleck. Um zu prüfen, ob das Salz tatsächlich quantitativ in die freie Säure übergeführt ist, wurde eine Verhältnisanalyse durchgeführt.

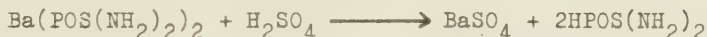
10 ml der Lösung wurden mit 0,1 n KOH gegen Phenolphthalein titriert: Verbrauch an 0,1 n KOH: 8,21 ml
=====

Die titrierte Lösung enthält folgende Phosphormenge:

Auswaage an $Mg_2P_2O_7$: 189,1 mg d.i. 1,699 mMol P
=====

Nur etwa die Hälfte des Natriumdiamido-thiophosphats wurde demnach in die freie Säure übergeführt.

Eine Lösung der reinen freien Diamido-thiophosphorsäure läßt sich nur über das Bariumdiamido-thiophosphat erhalten. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren setzt man zu diesem Zweck eine wässrige Lösung des Bariumsalzes mit der stöchiometrischen Menge 1 n Schwefelsäure um:



Nach dem Abzentrifugieren des abgeschiedenen Bariumsulfats kann man die erhaltene Lösung der freien Säure im Hochvakuum bei 0° noch einengen. Ein Ausfällen der Säure aus ihrer konz. Lösung mit Alkohol war nicht möglich. Man erhält dabei nur eine milchige Trübung, die auch bei längerem Stehen im Kühlschrank bei - 5° zu keiner Abscheidung von Kristallen führt.

2.) Monoamido-thiophosphorsäure

Filtriert man eine Lösung von Natriummonoamido-thiophosphat langsam durch eine Ionenaustauschersäule, die Dowex 50 in der H-Form enthält, so ergibt die papierchromatographische Prüfung des Durchlaufs auf dem Chromatogramm einen Monoamido-thio- und einen Monothiophosphatfleck. Ein Teil der in Freiheit gesetzten Säure hat sich also zersetzt.

Bei Verwendung des sehr schwach saueren Kationenaustauschers Amberlite IRC 50 gelangt man aber hier zu einer Lösung der reinen freien Monoamido-thiophosphorsäure. Auch die Verhältnisanalyse spricht dafür. Es ergibt sich ein Atomverhältnis

$P : H^+ = 1 : 1$. Daß man beim Analysieren der entstandenen Säure $H_2PO_2SNH_2$ nicht das erwartete Verhältnis $P : H = 1 : 2$ findet, ist darauf zurückzuführen, daß die Säure in der zweiten Dissoziationsstufe nur sehr schwach sein dürfte, wodurch der zweite Umschlagspunkt, der im stark alkalischen Gebiet liegen muß, mit Phenolphthalein nicht mehr ermittelt werden kann.

3.) Eigenschaften der Amido-thiophosphorsäuren

Sowohl die Diamido- als auch die Monoamido-thiophosphorsäure sind in wässriger Lösung bei Raumtemperatur sehr unbeständig. Jene geht innerhalb einer Stunde quantitativ in Monophosphat über, diese ist zwar nach dieser Zeit noch nicht völlig hydrolysiert, aber es ist bereits ein beträchtlicher Teil Monothiophosphat und etwas Monophosphat gebildet worden. Das erste Hydrolyseprodukt der Diamido-thiophosphorsäure ist das primäre Ammoniumsalz der Monoamido-thiophosphorsäure:



denn stets ergab die papierchromatographische Untersuchung der Lösung der Diamido-thiophosphorsäure, die nur in geringem Maße hydrolysiert war, die Gegenwart von Monoamido-thiophosphat, während nur stärker zersetzte Lösungen neben diesem auch die anderen Hydrolyseprodukte, wie Monothiophosphat und Monophosphat, enthielten.

Die Monoamido-thiophosphorsäure ist etwas beständiger als die Diamido-thiophosphorsäure. Jene kann z.B. durch Umsatz ihres Natriumsalzes mit Amberlite IRC 50 in wässriger Lösung rein erhalten werden, während das Verfahren bei dieser zu einer mit Hydrolyseprodukt verunreinigten Diamido-thiophosphorsäurelösung führt. Die wässrigen Lösungen der Säuren sind bei -5° einige Zeit haltbar. Nach einer Woche zeigt z.B. eine auf -5° gehaltene Lösung der Diamido-thiophosphorsäure auf dem Papierchromatogramm nur einen sehr schwachen Monoamido-thiophosphatfleck.

Die erhaltene Monoamido-thiophosphorsäure wurde auch potentiometrisch titriert, um vielleicht auf diese Weise den zweiten Äquivalenzpunkt zu ermitteln. Eine solche Titrationskurve ist in Abb. 8 S. 75 gezeigt. Der erste Äquivalenzpunkt

liegt bei etwa pH9, entsprechend dem einer mittelschwachen Säure, etwa der Essigsäure. Ein zweiter Wendepunkt ist nicht zu beobachten gewesen.

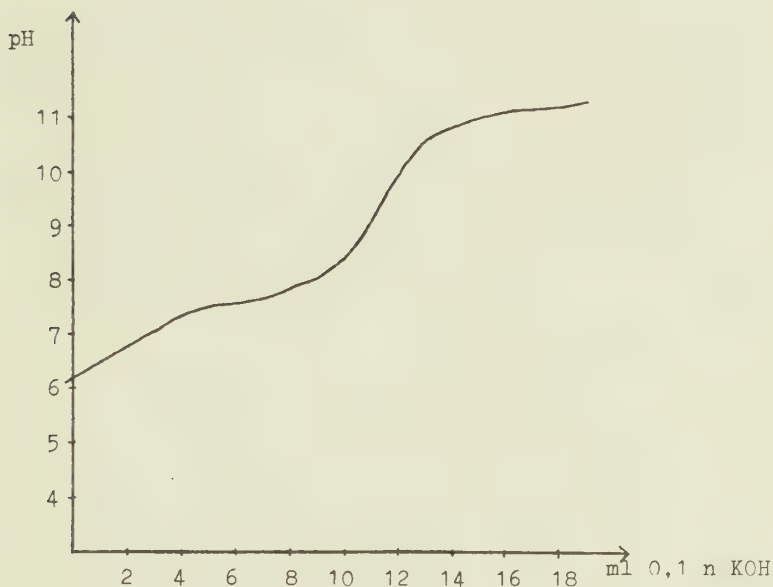


Abb. 8: Potentiometrische Titration der Monoamido-
thiophosphorsäure

III. Experimenteller Teil

A. Salze der Diamido-thiophosphorsäure

Ausgangsprodukte für die Darstellung der Salze der Amido-thiophosphorsäuren sind die Amido-thiophosphorsäure-phenylester, die man durch Umsatz der Thioesterchloride mit Ammoniak erhält. Thiophosphorylchlorid reagiert mit Phenol beim Kochen am Rückfluß nur sehr langsam. Für die Darstellung des Thio-phosphorsäure-triphenylesters hat Gottlieb³¹⁾ den Zusatz einer geringen Menge Phosphortrichlorid empfohlen, bei dessen Gegenwart rasch und quantitativ der Ester entsteht. Es wurde versucht, die Darstellung des Di- und Monochlor-thiophosphorsäure-phenylesters ebenfalls mit Phosphortrichlorid zu katalysieren. Es bildet sich dabei jedoch nur Thiophosphorsäure-triphenylester. Auf der Stufe der Chloresther kommt die Reaktion nicht zum Stillstand.

1.) Darstellung von Natriumdiamido-thiophosphat

Dichlor-thiophosphorsäure-phenylester³²⁾ wird am besten nach der Vorschrift von Ephraim³³⁾ mit Ammoniak zum Diamido-thiophosphorsäure-phenylester umgesetzt. Verfährt man nämlich nach Autenrieth und Hildebrand³²⁾, so erhält man bei der Reaktion mit Ammoniak ein Öl als Nebenprodukt.

8 g Diamidoester werden mit 4 g festem NaOH vermischt und mit 20 ml Wasser versetzt. Unter gelindem Erwärmen bringt man das NaOH in Lösung und erhitzt noch 5 min zum schwachen Sieden. Hierauf wird mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und allmählich unter Rühren mit 120 ml eiskaltem Äthanol versetzt. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung wieder langsam mit kaltem Äthanol gefällt. Die abgesaugten Kristalle werden mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 7 g schön kristallisiertes Dihydrat d.i. 97 % d.Theorie.

A n a l y s e

Phosphorbestimmung:

73,6 mg ergeben 917,5 mg Ammonium-molybdophosphat: 17,88 % P
=====

Schwefelbestimmung:

178,2 mg ergeben 242,5 mg BaSO₄: 18,69 % S
=====

Natriumbestimmung: (s.S.89)

103,4 mg verbrauchen 6,27 ml 0,1 n HCl: 13,98 % Na
=====

Stickstoffbestimmung:

63,2 mg verbrauchen 7,43 ml 0,1 n HCl: 16,46 % N
=====

Atomverhältnis: P : S : Na : N = 1 : 1,01 : 1,05 : 2,04

NaPOS(NH₂)₂ · 2H₂O Formelgewicht 170,12

berechnet:	gefunden:
18,21 % P	17,88 % P
16,47 % N	16,46 % N
18,85 % S	18,69 % S
13,52 % Na	13,98 % Na

Zur Entwässerung werden 1,0321 g zuerst zwei Tage bei Zimmertemperatur und schließlich 24 Std. bei 70° im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxid aufbewahrt. Der Exsiccator wird dazu mit einem temperaturbeständigen Schmiermittel z.B. Silicon DC Wacker gefettet. Natriumdiamido-thiophosphat wird auf diese Weise wasserfrei erhalten. Gewichtsverlust ber. 812 mg, gef. 815 mg. Auch das wasserfreie Salz ist papierchromatographisch einheitlich.

A n a l y s e

Phosphorbestimmung:

46,6 mg ergeben 724,7 mg Ammonium-molybdophosphat: 22,81 % P
=====

Schwefelbestimmung:

133,7 mg ergeben 232,7 mg BaSO₄: 23,90 % S
=====

Stickstoffbestimmung:

79,5 mg verbrauchen 11,73 ml 0,1 n HCl: 20,66 % N
=====

Atomverhältnis: P : S : N = 1 : 1,01 : 2,00

NaPOS(NH₂)₂ Formelgewicht 134,09

berechnet:	gefunden:
23,10 % P	22,81 % P
20,89 % N	20,66 % N
23,90 % S	23,90 % S

2.) Darstellung von Kaliumdiamido-thiophosphat

2 g Diamido-thiophosphorsäure-phenylester werden in 20 ml Wasser unter Zusatz von 2 g festem KOH in derselben Weise, wie bei der Darstellung des Natrium-diamido-thiophosphats geschildert, verseift. Mit 80 ml Äthanol wird unter Eis-Kochsalz-Kühlung gefällt. Es scheidet sich ein Öl aus, das nochmals umgefällt wird. Das Öl wird je einen Tag über CaCl₂, dann über P₄O₁₀ und schließlich 24 Std. bei 70° über P₄O₁₀ getrocknet, wobei es zu einem glasigen, hygroskopischen Produkt erstarrt.

A n a l y s e

Stickstoffbestimmung:

53,0 mg verbrauchen 6,41 ml 0,1 n HCl: 16,94 % N
=====

Phosphorbestimmung:

87,8 mg ergeben 856,0 mg Ammonium-molybdophosphat: 18,11 % P
=====

Schwefelbestimmung:

137,4 mg ergeben 193,2 mg BaSO₄: 19,31 % S
=====

Kaliumbestimmung:

290,3 mg ergeben 178,0 mg K₂SO₄: 27,51 % K
=====

Atomverhältnis: P : N : S : K = 1 : 2,07 : 1,03 : 1,20

$\text{KPOS}(\text{NH}_2)_2$ Formelgewicht 150,18

berechnet:	gefunden:
20,62 % P	18,11 % P
18,65 % N	16,94 % N
21,34 % S	19,31 % S
26,03 % K	27,51 % K

Da das Salz als Öl anfällt, ist es nicht verwunderlich, daß noch etwas Kalilauge eingeschlossen ist, wodurch der hohe Kaliumgehalt zustande kommt.

Zweiwöchiges Erhitzen auf 70° im Vakuum über Phosphor-pentoxid führt zum wasserfreien Salz, das sehr hygroskopisch ist.

Stickstoffbestimmung:

44,8 mg verbrauchen 5,86 ml 0,1 n HCl: 18,32 % N
=====

Eine Bestimmung der übrigen Elemente ist nicht notwendig, da, wie aus dem Papierchromatogramm hervorgeht, während der Entwässerung keine Veränderung an dem Produkt eintritt.

3.) Darstellung von Bariumdiamido-thiophosphat

5 g Diamido-thiophosphorsäure-phenylester und 9 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ werden in einem Becherglas mit 50 ml Wasser versetzt und 10 min gekocht. In die erkaltete Lösung wird CO_2 bis zur neutralen Reaktion eingeleitet und hierauf sofort vom abgeschiedenen Bariumkarbonat abfiltriert. Das in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Filtrat wird langsam unter Rühren mit 150 ml eiskaltem Äthanol versetzt. Die abgeschiedenen weißen Kristalle werden scharf abgesaugt, in 20 ml Wasser wieder gelöst (notfalls wird filtriert), erneut, wie oben geschildert, mit 100 ml Äthanol gefällt und nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol an der Luft getrocknet. Unter dem Mikroskop lassen sich weiße miteinander verfilzte Nadeln erkennen. Ausbeute: 4 g d.i. 38 % d. Theorie.

A n a l y s e

Stickstoffbestimmung:

128,3 mg verbrauchen 13,43 ml 0,1 n HCl: 14,66 % N
=====

Bariumbestimmung:

350,4 mg ergeben 215,6 mg BaSO_4 : 36,20 % Ba
=====

Schwefelbestimmung: (s.S.88)

54,1 mg verbrauchen 22,09 ml 0,1 n I_2 : 16,36 % S
=====

Phosphorbestimmung:

350,4 mg ergeben 200,7 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 15,94 % P
=====

Atomverhältnis: P : N : S : Ba = 1 : 2,03 : 0,99 : 0,51 =
= 2 : 4,06 : 1,98 : 1,02.

$\text{Ba}(\text{SPO}(\text{NH}_2)_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Formelgewicht 395,57

berechnet:	gefunden:
15,66 % P	15,94 % P
14,16 % N	14,66 % N
34,72 % Ba	36,20 % Ba
16,20 % S	16,36 % S

4.) Darstellung von Diamido-imido-oligothiophosphaten

Für die Durchführung der thermischen Reaktion wird die in Abb. 3 S. 36 gezeigte Apparatur verwendet. In derselben Weise, wie dort beschrieben, wird die zum Umsatz gelangende Substanz stets vor der eigentlichen thermischen Reaktion 6 Std. bei 70° vorgetrocknet. Für Temperaturen bis 200° dient ein Ölbad als Heizquelle, für Temperaturen über 200° wird ein Simon-Müller-Tiegelofen verwendet und die gewünschte Temperatur mit entsprechenden Vorschaltwiderständen eingestellt. Der Ofen ist von einer Asbestplatte mit einer Aussparung für den Kolbenhals bedeckt.

a) Die thermische Reaktion bei 145°.

5 g wasserfreies Natriumdiamido-thiophosphat werden allmählich im Ölpumpenvakuum auf 145° erhitzt. Bei 130° tritt eine starke Ammoniakentwicklung ein. Man läßt die Ölpumpe eingeschaltet, bis nach etwa einer Stunde die Gasentwicklung abklingt. Die Substanz wird eine Woche auf einer Temperatur von 145° gehalten, währenddessen man von Zeit zu Zeit das abgespaltene

Ammoniak abpumpt. Nach einem Tag ist die Gasentwicklung nur noch sehr gering. Das erhaltene Produkt, das sich leicht in Wasser löst, gibt folgende Analysenwerte:

Phosphorbestimmung:

43,3 mg ergeben 721,7 mg Ammonium-molybdophosphat: 23,91 % P
=====

Stickstoffbestimmung:

88,8 mg verbrauchen 8,77 ml 0,1 n HCl: 13,83 % N
=====

Schwefelbestimmung:

99,2 mg ergeben 182,8 mg BaSO₄: 25,31 % S
=====

Atomverhältnis: P : S : N = 1 : 1,02 : 1,28 = 4 : 4,08 : 5,12

b) Die thermische Reaktion bei 250°

Das bereits eine Woche auf 145° erhitzte Produkt wird in der Vakuumapparatur 24 Std. auf 250° erhitzt. Das rein weiße Ausgangsprodukt verfärbt sich dabei nach schwach bräunlich. In Wasser löst es sich allmählich bei längerem Stehen, wobei allerdings Schwefelwasserstoffabspaltung eintritt.

A n a l y s e

Stickstoffbestimmung:

76,2 mg verbrauchen 4,35 ml 0,1 n HCl: 8,00 % N
=====

Phosphorbestimmung:

32,0 mg ergeben 554,9 mg Ammonium-molybdophosphat: 24,87 % P
=====

Schwefelbestimmung:

113,2 mg ergeben 216,4 mg BaSO₄: 26,25 % S
=====

Atomverhältnis: P : N : S = 1 : 0,71 : 1,02.

c) Die thermische Reaktion bei 350°

Die aus der thermischen Reaktion bei 250° stammende Substanz schmilzt beim Erhitzen auf 350° im Ölpumpenvakuum und

nimmt eine dunkle Färbung an. In Wasser löst sie sich nur noch zum Teil unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff auf.

A n a l y s e

Stickstoffbestimmung:

89,7 mg verbrauchen 3,40 ml 0,1 n HCl: 5,32 % N
=====

Phosphorbestimmung:

46,0 mg ergeben 846,3 mg Ammonium-molybdophosphat: 26,39 % P
=====

Schwefelbestimmung:

126,3 mg ergeben 235,7 mg BaSO₄: 25,63 % S
=====

Atomverhältnis: P : N : S = 1 : 0,45 : 0,94.

B. Natriummonoamido-thiophosphat

Um zum Natriummonoamido-thiophosphat zu gelangen, stellt man Monochlor-thiophosphorsäure-diphenylester³²⁾ her. Wegen der großen Verluste, die eintreten, wenn man den Monochlorester gemäß der Vorschrift aus Äthanol umkristallisiert, wird er roh mit Ammoniak nach 32) umgesetzt. Man muß zwar dann den erhaltenen Monoamidoester zwei- bis dreimal umkristallisieren, aber dafür können die Ausbeuten an diesem bedeutend erhöht werden.

1.) Darstellung von Natriumamido-thiophosphat-dodekahydrat

10 g Monoamido-thiophosphorsäure-diphenylester und 8 g festes NaOH werden in 40 ml 50 proz. Methanol 15 min unter Rückfluß gekocht. Bis auf kleine Öltröpfchen geht dabei alles in Lösung. Anschließend kühlt man in einer Eis-Kochsalz-Mischung und tropft 200 ml eiskaltes Äthanol sehr langsam unter Rühren zu. Sobald eine Trübung auftritt, wird mit der Äthanolzugabe gewartet und solange gerührt, bis die Abscheidung kristallin geworden ist. Hierauf kann die Alkoholzugabe rascher erfolgen. Nach dem Absaugen werden die Kristalle sofort in 20 ml Wasser gelöst und nach dem Filtrieren erneut unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit 150 ml

eiskaltem Alkohol in der beschriebenen Weise gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird scharf abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen und sofort bei einer Temperatur, die 10° nicht übersteigen darf, im Vakuum bei 12 Torr vom anhaften- den Äther befreit. Die Kristalle schmelzen bei 18° und verwittern bei Raumtemperatur an der Luft zum Hexahydrat.

A n a l y s e

Stickstoffbestimmung:

116,5 mg verbrauchen 3,12 ml 0,1 n HCl: 3,75 % N
=====

Phosphorbestimmung:

66,0 mg ergeben 385,6 mg Ammonium-molybdophosphat: 8,38 % P
=====

Schwefelbestimmung:

297,4 mg ergeben 185,6 mg BaSO_4 : 8,57 % S
=====

Natriumbestimmung: (s.S.89)

189,2 mg verbrauchen 11,79 ml 0,1 n HCl: 14,33 % Na
=====

Atomverhältnis: P : N : S : Na = 1 : 0,99 : 0,99 : 2,30.

$\text{Na}_2\text{PO}_2\text{SNH}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Formelgewicht 373,25

berechnet:	gefunden:
8,30 % P	8,38 % P
3,75 % N	3,75 % N
8,59 % S	8,57 % S
12,32 % Na	14,33 % Na

2.) Darstellung von Natriumamido-thiophosphat-hexahydrat

Läßt man Natriumamido-thiophosphat-dodekahydrat bei Raumtemperatur stehen, so schmilzt das Salz. Aus der Schmelze scheiden sich große Kristalle ab, bestehend aus dem Hexahydrat. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Wassers ist das Hexahydrat quantitativ aus dem Dodekahydrat entstanden.

Man kann das Hexahydrat auch direkt herstellen, indem man 10 g Amido-thiophosphorsäure-diphenylester wie oben mit

8 g NaOH und 40 ml 50 proz. Methanol verseift. Mit 200 ml Äthanol wird unter Eis-Kochsalz-Kühlung gefällt. Der Niederschlag wird in 15 ml Wasser gelöst und nach dem Filtrieren bei Raumtemperatur mit 100 ml Äthanol gefällt. Dabei scheidet sich häufig ein Öl aus, das man mit Hilfe von Impfkristallen zur Kristallisation bringt. Der erhaltene Kristallbrei wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft beträgt die Ausbeute 4 g d.i. 40 % d.Theorie.

A n a l y s e

Stickstoffbestimmung:

91,0 mg verbrauchen 3,53 ml 0,1 n HCl: 5,44 % N
=====

Phosphorbestimmung:

74,3 mg ergeben 598,2 mg Ammonium-molybdophosphat: 11,54 % P
=====

Schwefelbestimmung:

253,8 mg ergeben 225,8 mg BaSO₄: 12,21 % S
=====

Atomverhältnis: P : N : S = 1 : 1,04 : 1,02.

Na₂PO₂SNH₂ · 6H₂O Formelgewicht 265,16

berechnet:	gefunden:
11,68 % P	11,54 % P
5,28 % N	5,44 % N
12,08 % S	12,21 % S

Das Kristallwasser kann entfernt werden, indem man das Präparat zwei Tage bei Raumtemperatur und schließlich drei Tage bei 70° im Vakuum über Phosphorpentoxid entwässert.

3.) Darstellung von Natriumimido-dithio-diphosphat

4 g wasserfreies Natriummonoamido-thiophosphat werden in der Apparatur von Abb. 3 S. 36 24 Std. auf 250° in der gleichen Weise, wie es beim Natriumdiamido-thiophosphat geschehen ist, erhitzt. Die Ammoniakentwicklung ist nach etwa 5 Std. beendet. Die schwach dunkel gefärbte, wasserlösliche Substanz gibt

folgende Analysenwerte:

Stickstoffbestimmung:

121,5 mg verbrauchen 2,83 ml 0,1 n HCl: 3,26 % N
=====

Phosphorbestimmung:

60,0 mg ergeben 798,0 mg Ammonium-molybdophosphat: 19,07 % P
=====

Schwefelbestimmung:

151,1 mg ergeben 212,6 mg BaSO₄: 19,32 % S
=====

Atomverhältnis: P : N : S = 1 : 0,38 : 0,98 = 2 : 0,76 : 1,96.

Na₄P₂O₄S₂NH Formelgewicht 297,09

berechnet:	gefunden:
20,85 % P	19,07 % P
4,71 % N	3,26 % N
21,58 % S	19,32 % S

C. Die freien Amido-thiophosphorsäuren

1.) Darstellung der Diamido-thiophosphorsäure

3,132 g Bariumdiamido-thiophosphat Ba(SPO(NH₂)₂)₂ · 2H₂O werden in 40 ml Wasser gelöst und unter Eis-Kochsalz-Kühlung und kräftigem Rühren rasch 15,83 ml 1 n H₂SO₄ (stöchiometrische Menge) zugetropft. Das ausgefallene BaSO₄ wird schnell abzentrifugiert, wobei es aber nicht gelingt, die Lösung völlig klar zu erhalten. Um die Säurelösung zu konzentrieren, wird sie in einer Schliffapparatur im Hochvakuum auf ein Viertel ihres Volumens eingedampft. Der die Säure enthaltende Kolben wird stets auf einer Temperatur von 0 - 5° gehalten. Durch nochmaliges Zentrifugieren erhält man jetzt eine völlig klare Lösung. 2 ml der Säurelösung werden entnommen und mit Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert.

Titration der Säure:

2 ml verbrauchen 16,37 ml 0,1 n KOH
=====

Phosphorbestimmung: (in der titrierten Lösung)

2 ml ergeben 181,6 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
=====

Atomverhältnis: $\text{P} : \text{H}^+ = 1 : 1,003$

Eine Bestimmung der übrigen Elemente erübrigt sich, da die papierchromatographische Untersuchung der Lösung durch einen einheitlichen Fleck auf dem Papier anzeigt, daß keine Zersetzung eingetreten ist. Die so erhaltene Diamido-thiophosphorsäurelösung ist 9 proz. Die Säurelösung ist etwa eine Woche bei -5° haltbar.

2.) Darstellung der Monoamido-thiophosphorsäure

Eine eiskalte Lösung von 1 g Natriummonoamido-thiophosphat-hexahydrat in 15 ml Wasser wird langsam durch eine Säule filtriert, die Amberlite IRC 50 in der H-Form enthält (Höhe der Harzschicht 12 cm, Durchmesser 2 cm). Der saure Durchlauf wird in einem Kolben aufgefangen, der mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt ist. Man wäscht mit 50 ml eiskaltem Wasser nach. Das gesamte Verfahren soll nicht länger als 20 min dauern. 20 ml des Durchlaufs werden entnommen und mit Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert.

Bestimmung der freien Säure:

20 ml verbrauchen 21,17 ml 0,1 n KOH
=====

Phosphorbestimmung: (in der titrierten Lösung)

20 ml ergeben 235,5 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
=====

Atomverhältnis: $\text{P} : \text{H}^+ = 1 : 1,001.$

Die erhaltene Säurelösung ist einproz. Sie ist mindestens eine Woche bei -5° unzersetzt haltbar.

D. Die papierchromatographische Untersuchung

Für die Papierchromatographie der in Teil A behandelten Amidophosphate wird nach der Biberacherschen Vorschrift⁷⁾ verfahren unter Verwendung des dort vorgeschlagenen Laufmittels II

(20 ml Isopropanol, 20 ml Dimethylformamid, 20 ml Methyläthylketon, 39 ml Wasser und 1 ml 25-proz. Ammoniak). Es wird stets nach der absteigenden Methode chromatographiert. In das Papier (Schleicher & Schüll 2040 a ausgewaschen), das eine Länge von 45 cm hat, werden am Ende Zacken geschnitten, um ein gleichmäßiges Abtropfen des durchlaufenden Lösungsmittels zu gewährleisten. Die Laufzeit beträgt durchschnittlich 16 Std., dabei überschreitet die Lösungsmittelfront den Rand des Papiers. Bei recht langsam wandernden Verbindungen erhöht man die Laufzeit bis auf 20 Std.

Die Papierchromatogramme in Teil B dieser Arbeit werden unter Verwendung des Laufmittels nach Ebel und Mitarbeitern²⁸⁾ angefertigt: 40 ml Isopropanol, 20 ml Isobutanol, 39 ml Wasser, 1 ml Ammoniak (25-proz.).

Für Entwicklung der Chromatogramme wird neben dem Molybdatprühareagenz¹⁵⁾ manchmal bei den Thiophosphaten 0,1 n Silbernitratlösung, die etwas Schwefelsäure enthält, nach Steger und Senner²⁵⁾ angewendet.

Die nachstehende Tabelle gibt R_f -Werte und P_k -Werte für verschiedene Substanzen in dem von Ebel vorgeschlagenen Laufmittel an.

R_f -Werte und P_k -Werte von Amido-thiophosphaten

S u b s t a n z	R_f	P_k
SP $(\text{NH}_2)_3$	0,67	
NaPOS $(\text{NH}_2)_2$	0,56	100
$\text{Na}_2\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)$	0,45	81,5
$\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$	0,27	47,4
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,37	65,6
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_4\text{S}_2(\text{NH})$	0,25	44,8
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$	0,46	82,1
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_3\text{S}_3(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2$	0,39	68,6
$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{NH})_3(\text{NH}_2)_2$	0,31	55,7
$\text{Na}_5\text{P}_5\text{O}_5\text{S}_5(\text{NH})_4(\text{NH}_2)_2$	0,26	47,2
$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{NH})_5(\text{NH}_2)_2$	0,22	39,3

E. Analysenmethoden

1.) Phosphor

Die Bestimmung von Phosphor geschah in den meisten Fällen nach der Molybdatmethode nach v.Lorenz³³⁾. Die Überführung in Monophosphat geschieht bei Amidoderivaten der Monophosphorsäure durch kurzes Aufkochen mit konz. Salpetersäure. Höher kondensierte Verbindungen, vor allem die Amido-thiophosphate, werden auf dem Wasserbad 8 Std. mit konz. Salpetersäure erwärmt, bis die im letzten Fall durch abgeschiedenen Schwefel trüben Lösungen völlig klar geworden sind.

2.) Stickstoff

Stickstoff wurde stets nach dem Kjeldahl-Verfahren ermittelt. Es genügt hierbei, die Probe in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und bis zum kräftigen Rauchen einzudampfen.

3.) Schwefel

Schwefel wurde in fast allen Fällen zu Sulfat oxydiert und als Bariumsulfat bestimmt. Die Verbindungen wurden dazu in der Wurzschmitt-Bombe³⁴⁾ aufgeschlossen. Die jodometrische Bestimmung nach Zintl und Bertram³⁵⁾ wurde in den Fällen ausgeführt, bei denen die Methode nach Wurzschmitt nicht möglich war, z.B. beim Bariumdiamido-thiophosphat.

4.) Silber

Zur Silberbestimmung wurden die Verbindungen in heißer Salpetersäure gelöst und mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung nach Volhard titriert, in anderen Fällen wurde Silber als AgCl bestimmt. Im Filtrat kann dann Phosphor als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt werden.

5.) Alkali- und Erdalkalimetalle

Zur Bestimmung der Alkalimetalle werden diese aus der Lösung mit einem Kationenaustauscher des Typs Dowex 50 bzw. Lewatit S 100 in der H-Form von Monophosphorsäure getrennt. Nach dem Eluieren der an den Ionenaustauscher gebundenen Alkalimetalle mit 4 n Salzsäure erfolgte die gravimetrische Bestimmung als Sulfate. Manchmal wurden sie auch titrimetrisch bestimmt, indem die Lösung der Alkalisalze auf einen Anionenaustauscher z.B. Dowex 1 oder 2 in der OH-Form gebracht und die auslaufende Lauge mit 0,1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert wurde.

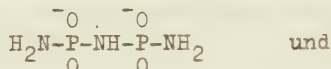
Die Bariumbestimmung erfolgte in bekannter Weise nach Auflösen der Salze in verdünnter Salzsäure durch Fällern als BaSO_4 .

Z u s a m m e n f a s s u n g

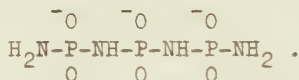
Im Teil A der vorliegenden Arbeit wird

1. die Auftrennung eines Gemisches von kettenförmigen Amido-imido-oligophosphaten mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie beschrieben. Mit drei verschiedenen Eluiermitteln (KCl , KNO_3 und KF) werden die Trennungen durchgeführt, wobei die besten Ergebnisse mit Kaliumfluoridlösungen erzielt werden. Auf diese Weise lassen sich einige bis her noch nicht dargestellte Amido-imido-phosphate gewinnen, nämlich

- a) das Silber- und Natriumsalz des Diamido-imido-diphosphats



- b) das Silber- und Natriumsalz des Diamido-diimido-triphosphats



- c) Das Diamido-triimido-tetraphosphat $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{NH})_3(\text{NH}_2)_2^{4-}$ konnte zwar auch abgetrennt werden, jedoch ist eine Isolierung durch Fällern mit Silbernitrat wegen der Zersetzlichkeit des Silbersalzes nicht möglich.

2. Alle vorgenannten Salze sind amorph. Auch mit Guanidiniumionen konnten nur ölige Produkte gewonnen werden.
3. Bemerkenswert unbeständig sind die Barium- und Bleisalze.
4. Auch der Imidowasserstoff ist durch Silber ersetzbar, aber der Silbergehalt ist pH-abhängig, nämlich bei Fällung in sauerem Medium kleiner als in alkalischem Medium.

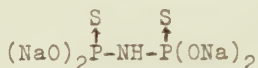
Teil B befaßt sich mit Amido-thiophosphorverbindungen.

5. Bei der Reaktion des Thiophosphoryltriarnids mit der Feuchtigkeit der Luft entsteht als Zwischenprodukt das ziemlich beständige Diamido-thiophosphat $\text{POS}(\text{NH}_2)_2^-$, das nur zu einem geringen Teil unter Bildung von Monoamido-thiophosphat

$\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)^{2-}$, Monothiophosphat PO_3S^{3-} und Monophosphat PO_4^{3-} weiter reagiert.

6. Die Untersuchung des Verhaltens von Natriumdiamido-thiophosphat $\text{NaPOS}(\text{NH}_2)_2$ an feuchter Luft ergibt, daß es zwar zerfließt, aber dabei praktisch keine Hydrolyse erleidet.
7. Beim gelinden Erwärmen von Thiophosphoryltriamid $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ mit Natronlauge bildet sich nahezu quantitativ Natriumdiamido-thiophosphat $\text{NaPOS}(\text{NH}_2)_2$, das erst bei längerem Kochen mit NaOH , aber nur zum Teil, unter Schwefelwasserstoffabspaltung in Natriumdiamidophosphat $\text{NaPO}_2(\text{NH}_2)_2$ übergeht.
8. Durch Behandeln einer Lösung von Natriumdiamido-thiophosphat $\text{NaPOS}(\text{NH}_2)_2$ mit einem Äquivalent salpetriger Säure gelangt man nicht zu einheitlichem Natriummonoamido-thiophosphat $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)$. Mit Hilfe der Papierchromatographie lassen sich in der Hauptsache drei Substanzen erkennen: nicht umgesetztes Ausgangsmaterial, $\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)^{2-}$ und $\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2^-$.
9. Natriumdiamido-thiophosphat wurde in vorzüglichen Ausbeuten durch Verseifen von Diamido-thiophosphorsäure-phenylester mit Natronlauge bequem dargestellt.
10. Die Darstellung des Kalium- und Bariumdiamido-thiophosphats wird beschrieben.
11. Die thermische Reaktion von $\text{NaPOS}(\text{NH}_2)_2$ führt im Ölpumpenvakuum bei 145° zu einer neuen Verbindungsklasse von Amido-imido-oligo-thiophosphaten, die sich durch Kondensation unter Ammoniakabspaltung bilden. Die Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindungen ist größer als die der analogen Amido-imido-oligophosphate (Teil A).
12. Das Darstellungsverfahren für das Natrium-monoamido-thiophosphat $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{SNH}_2$ wird verbessert, wodurch größere Ausbeuten und ein reines Produkt erhalten werden. Es konnten zwei definierte Hydrate gewonnen werden, nämlich ein Dodekahydrat $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{SNH}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, das an der Luft bei Raumtemperatur schmilzt und zu einem Hexahydrat $\text{Na}_2\text{PO}_2\text{SNH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verwittert.

13. Die thermische Reaktion des wasserfreien Natriummonoamidothiophosphats führt zum bisher noch nicht beschriebenen Natriumimido-dithio-diphosphat



14. Von der bisher nicht bekannten freien Diamido- und Monoamidothiophosphorsäure konnten wässrige Lösungen gewonnen werden, die in der Kälte einige Zeit beständig sind.

Literaturverzeichnis

- 1) O. Koch, Diss.Univ. München 1953
- 2) R. Klement und G. Biberacher, Z.anorg.allg.Chem. 283, 246 (1956)
- 3) R. Klement und G. Biberacher, Z.anorg.allg.Chem. 285, 74 (1956)
- 4) H. Bär, Diplomarbeit Univ. München 1956
- 5) A. Kühn Diss.Univ. München 1957
- 6) H. Bär, Diss.Univ. München 1958
- 7) G. Biberacher, Z.anorg.allg.Chem. 285, 86 (1956)
- 8) H. Grunze und E. Thilo, "Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate" (Akademieverlag Berlin 1954)
- 9) S. Lindenbaum, T.V. Peters und W. Rieman III, Anal.Chim.Acta 11, 531 (1954)
- 10) J. Beukenkamp, W. Rieman III und S. Lindenbaum, Anal.Chemistry 26, 505 (1954)
- 11) H.J. Weiser jr., J. Amer. Oil Chemists' Soc. 34, 124 (1957) durch Z.anal.Chem. 159, 369 (1957/58)
- 12) K. Gassner, Diplomarbeit Univ. München 1959
- 13) H.N. Stokes, Amer.chem.J. 16, 123 (1894)
- 14) C.S. Hanes und F.A. Isherwood, Nature (London) 164, 1107 (1951)
- 15) B. Sansoni, Angew.Chem. 65, 423 (1953)
- 16) O.T. Quimby, A. Narath und F.H. Lohmann, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1099 (1960)
- 17) R. Klement und L. Benek, Z.anorg.allg.Chem. 287, 12 (1956)
- 18) M. Goehring und K. Niedenzu, Chem.Ber. 89, 1771 (1956)
- 19) M.L. Nielsen, R.R. Ferguson und W.S. Coakley, Monsanto Chemical Company, Privatmitteilung
- 20) O.T. Quimby, J.Phys. Chemistry 58, 603 (1954)

- 21) J.V. Pustinger jr., W.T. Cave und M.L. Nielsen,
Spectrochimica Acta 11, 909 (1959)
- 22) R. Klement und O. Koch, Chem.Ber. 87, 333 (1954)
- 23) R. Hüttner, Diplomarbeit Univ. München 1956
- 24) G. Brauer, "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie"
2. Auflage 1960, Band I, S. 525
- 25) E. Steger und U. Seener, Z.anorg.allg.Chem. 303,
19 (1960)
- 26) K.O. Knollmüller, Diss.Univ. München 1960
- 27) F. Ephraim, Ber. deutsch.chem.Ges. 44, 631 (1911)
- 28) J.P. Ebel und Mitarb., C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 233,
415 (1951); 234, 621 (1952)
- 29) J.H. Gladstone und Holmes, J.prakt.Chem. 94, 321 (1863)
- 30) F. Ephraim, Ber. deutsch.chem.Ges. 44, 3414 (1911)
- 31) H.B. Gottlieb, J.Amer.Chem.Soc. 54, 748 (1932)
- 32) W.Autenrieth und O.Hildebrand, Ber.dtsch.chem.Ges. 31,
1094 (1898)
W.Autenrieth und W.Meyer, Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 843 (1925)
- 33) "Handbuch der analytischen Chemie", herausgeg. v. W.Fresenius
und G. Jander, Teil III, Band Va, S.32 (Berlin-Göttingen-
Heidelberg)
- 34) B. Wurzschnitt und H. Zimmermann, Fortschr.chem.Forsch. 1,
485 (1950)
- 35) E. Zintl und A. Bertram, Z.anorg.allgem.Chem. 245, 16 (1940)

L e b e n s l a u f

Am 7. Mai 1933 wurde ich, Karl Gassner, als Sohn des Schreinermeisters Karl Gassner und seiner Ehefrau Anna, geborene Hummel, in Saal a.d. Donau (Kreis Kelheim) geboren.

Nach vierjährigem Besuch der dortigen Volksschule trat ich im September 1943 in das Alte Gymnasium in Regensburg ein, an dem ich im Juni 1952 die Reifeprüfung ablegte. Mein chemisches Fachstudium begann ich im Wintersemester 1952/53 an der Philosophisch-Theologischen Hochschule in Regensburg, wo ich mich am 24. Januar 1956 der Diplom-Chemiker-Vorprüfung unterzog.

Seit dem Wintersemester 1956/57 bin ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München eingeschrieben, wo ich am 25. April 1958 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegte. Vom Mai 1958 bis April 1959 führte ich meine Diplomarbeit, vom Mai 1959 bis Februar 1961 meine Doktorarbeit, jeweils unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Klement durch.

